

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

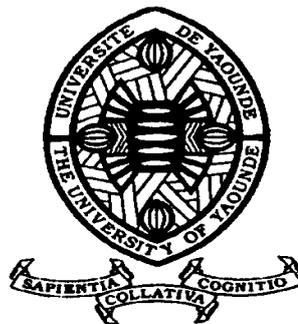
Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTÉ DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE Chimie Inorganique

de Chimie Inorganique Appliquée



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF Inorganic

Chemistry

Applied Inorganic Chemistry

**MEMBRANES CÉRAMIQUES À BASE D'ARGILES,
D'AMIDON DE MANIOC ET D'OS DE BOVINS :
ÉLABORATION, CARACTÉRISATION ET
UTILISATION DANS LA FILTRATION DES EAUX**

Thèse présentée et soutenue publiquement en vue de l'obtention du
diplôme de DOCTORAT/Ph.D en Chimie

Par : **MOUAFON Mohamed**
Master en Chimie Inorganique (UYI)

Sous la direction de
NJOPWOUO Daniel
Professeur Émérite, Université de Yaoundé 1
NJOYA Dayirou
Maître de Conférences, Université de Yaoundé 1

Année Académique : 2021



REPUBLIQUE DU CAMEROUN
Paix – Travail – Patrie
UNIVERSITE DE YAOUNDE I
FACULTE DES SCIENCES
B.P. 812 Yaoundé
Département de Chimie Inorganique
Tel: (237) 22 10 81 29



REPUBLIC OF CAMEROON
Peace – Work – Fatherland
UNIVERSITY OF YAOUNDE I
FACULTY OF SCIENCE
P.O. Box 812 Yaounde
Department of Inorganic Chemistry
Phone: (237) 22 10 81 29

ATTESTATION DE CORRECTION DE THESE
DE DOCTORAT/Ph.D DE
Monsieur MOUAFON Mohamed

Nous soussignés, **NENWA Justin**, Professeur ; **ELIMBI Antoine**, Professeur ; **NDAM NGOUPAYOU Jules Rémy**, Professeur et **NJOYA Dayirou**, Maître de Conférences ; enseignants de l'Université de Yaoundé 1, respectivement Président, Examineurs et Rapporteur du Jury de soutenance de thèse de Doctorat/Ph.D de **Monsieur MOUAFON Mohamed**, Matricule **08T0353**; attestons que ladite thèse a été effectivement corrigée conformément aux recommandations du Jury devant lequel le travail intitulé : « **Membranes céramiques à base d'argiles, d'amidon de manioc et d'os de bovins : élaboration, caractérisation et utilisation dans la filtration des eaux** » a été soutenu le **Mercredi 21 Avril 2021 à 10 heures, dans la salle S01/S02** du Bloc Pédagogique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé 1.

En foi de quoi la présente Attestation lui est délivrée pour servir et valoir ce que de droit.

Fait à Yaoundé le 10 Mai 2021

Le Jury

Président

Pr NENWA Justin

Rapporteur

Pr NJOYA Dayirou

Examineurs

Pr NDAM NGOUPAYOU
Jules Rémy

Pr ELIMBI Antoine

Le présent travail de recherche doctorale a été encadré de manière conjointe par :

Superviseur : NJOPWOUO Daniel, Professeur Émérite, Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée, Université de Yaoundé 1, Cameroun.

Directeur : NJOYA Dayirou, Maître de Conférences, Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée, Université de Yaoundé 1, Cameroun.

Co-directrice : Gisèle LECOMTE-NANA, Maître de Conférences HDR, Laboratoire IRCER (UMR CNRS 7315), ENSIL-ENSCI de l'Université de Limoges, France.

DÉDICACE

Je dédie ce travail très affectueusement à mes chers parents :

M. KPOUMIÉ AMIDOU *mon père,*

Et Mme YACHARE ZÉNABOU *ma mère.*

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé avec la collaboration de plusieurs personnes envers qui nous tenons à exprimer notre reconnaissance.

Mes remerciements et hommages sont particulièrement portés à l'endroit de :

Monsieur **NJOYA Dayirou** (Maître de Conférences, UY1) qui a accepté de m'encadrer depuis mon inscription en Master. Sa disponibilité et son humilité sont les qualités qui m'ont permis d'avancer sereinement et avec assurance durant ces années de thèse. Je tiens à lui témoigner ma gratitude pour ses multiples conseils et ses expériences partagées avec moi durant toutes ces années.

Monsieur **NJOPWOUO Daniel** (Professeur Émérite, UY1) qui a supervisé avec patience ce travail. J'exprime ainsi ma reconnaissance pour ses multiples conseils et sa disponibilité tout au long de cette thèse.

Aux membres du jury qui ont accepté de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour leur disponibilité à apporter des améliorations à ce travail.

Monsieur **NJOYA André** (Assistant, Université de Dschang) qui m'a fait bénéficier de ses années d'expériences dans la recherche pour le développement. Puisse-t-il trouver ici mes sincères remerciements pour m'avoir fourni les matériaux argileux nécessaire à la réalisation de ce travail et ses multiples accompagnements.

Madame **LECOMTE-NANA Gisèle** (Maître de Conférences, Université de Limoges, France) qui, avec dévotion et professionnalisme m'a accueilli et encadré ce travail à l'IRCER pendant une période cumulée de huit mois. Sa connaissance en céramurgie et sa particulière disponibilité m'ont permis de mûrir dans mes responsabilités de jeune chercheur.

Monsieur **MOHAMED Hajjaji** (Professeur, Université Cadi Ayyad, Maroc) qui, par sa maîtrise de la science des matériaux et sa disponibilité m'a permis d'élargir mes connaissances dans le domaine des céramiques. Je tiens à lui exprimer mon respect et ma gratitude pour m'avoir accueilli pendant cinq mois à la Faculté des Sciences de l'Université Cadi Ayyad.

Monsieur **TESSIER-DOYEN Nicolas** (Maitre de Conférences, Université de Limoges, France) qui a contribué à mon encadrement durant mon stage à l'IRCER. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir assisté dans l'étude des propriétés mécaniques des céramiques.

Aux personnels enseignants du Département de Chimie Inorganique en général et du laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée en particulier, j'adresse mes sincères remerciements pour leur enseignements et conseils durant ma formation depuis le Master.

J'adresse ma reconnaissance et mes remerciements aux techniciens et ingénieurs de l'ENSIL-ENSCI et de l'IRCER (Université de Limoges, France) qui m'ont formé à l'utilisation de plusieurs équipements de laboratoire. Je pense particulièrement à **LAUNAY Yann, BLANCHET Sandra, LACROIX Mickaël, DUPORT Patrice et SOUSTRE Marina**.

J'adresse mes vifs remerciements à l'AUF qui m'a offert une bourse d'étude dans le cadre du projet intitulé "Membranes céramiques à base des matériaux locaux : élaboration, caractérisation et purification des eaux de puits". Ma gratitude s'exprime à l'endroit de l'ensemble du personnel sous-régional et international en général, au directeur sous-régional Pr **ONDOUA Alain** et Mme **EKEDI MOUANGUE Sylvie Renée** en particulier pour leur disponibilité et leur accompagnement permanent.

À mes camarades du Département de Chimie Inorganique, j'adresse mes remerciements pour leur soutien moral et scientifique.

À mon papa Monsieur **KPOUMIE Amidou** et ma maman Madame **Yachare Zénabou**, je dis merci pour leur patience, leur amour, leur engagement à mon endroit et leurs investissements dans la réalisation de ce travail. Ce travail n'aurait été achevé sans leur soutien moral, matériel et financier.

À ma tendre et douce épouse Mme **MFOUDIKOU M. Ladifetou**, j'adresse mes sincères remerciements pour son accompagnement et sa résilience durant ces années de thèse.

À ma grande sœur **NJIKAM L. Afsatou**, mon frère et ami Dr **CHINTOUO P. Mohamed**, tous les membres de ma famille et amis, je dis merci pour leur soutien moral, matériel et financier dans la mise en œuvre de ce travail.

À toutes les personnes que j'aurais oubliées de mentionner ici et qui méritent d'être remerciées, qu'elles veuillent bien m'excuser et qu'elles se sentent remerciées.

TABLE DE MATIÈRES

Dédicace.....	I
Remerciements.....	II
Liste des abréviations et symboles.....	VIII
Liste des tableaux.....	IX
Liste des figures.....	X
Résumé.....	XIII
Introduction générale.....	1
Chapitre I. Revue de la littérature.....	4
I.1. Les argiles kaolinitiques.....	4
I.2. Les os de bovins.....	6
I.3. L'amidon de manioc.....	6
I.4. Les membranes céramiques.....	8
I.4.1. Historique et définition.....	8
I.4.2. Types de membranes.....	9
I.4.2.1. Classification des membranes selon leur nature chimique.....	9
I.4.2.2. Classification des membranes selon leur porosité.....	11
I.4.2.3. Classification des membranes selon leur mode fabrication.....	12
I.5. Géométrie des membranes.....	14
I.5.1. Module à membrane plane.....	15
I.5.2. Module à membrane tubulaire.....	15
I.5.3. Module à membrane spiralée.....	16
I.5.4. Module à membrane à fibre creuse.....	17
I.6. Technique d'élaboration des membranes.....	18
I.6.1. Technique d'élaboration des supports membranaires.....	18
I.6.1.1. Préparation des matériaux.....	19
I.6.1.2. Mise en forme des supports.....	19
I.6.1.3. Séchage.....	22
I.6.1.4. Cuisson et Frittage.....	22
I.6.2. Élaboration des couches membranaires ou couches minces.....	23
I.6.2.1. Préparation de la suspension.....	24

I.6.2.2.	Revêtement par immersion d'une couche membranaire	24
I.6.2.3.	Séchage et Cuisson	27
I.7.	Caractérisation des membranes céramiques	28
I.7.1.	Porosité	28
I.7.2.	Taille des pores	28
I.7.3.	Perméabilité hydraulique et flux de perméation	29
I.7.4.	Sélectivité	30
I.8.	Procédés de séparation membranaire	32
I.8.1.	Modes de filtration	32
I.8.1.1.	Filtration frontale	32
I.8.1.2.	Filtration tangentielle	33
I.8.2.	Différents procédés de filtration membranaires	34
I.8.2.3.	Nanofiltration	36
I.9.	Principe de fonctionnement des membranes	37
I.9.1.	Loi de Darcy	39
I.9.2.	La polarisation de concentration	40
I.9.3.	Le colmatage	41
I.9.3.1.	Mécanismes du colmatage	41
I.9.3.2.	Facteurs influençant le colmatage	44
I.9.3.3.	Les indices de colmatage	45
I.9.3.4.	Techniques de prévention du colmatage	47
I.9.4.	Techniques de nettoyage des membranes	48
I.10.	Domaines d'applications des membranes céramiques	49
Chapitre II. Matériaux et méthodes expérimentales		50
II.1.	Matériaux	50
II.1.1.	Kaolin	50
II.1.2.	Argile plastique	50
II.1.3.	Amidon de manioc	51
II.1.4.	Cendre d'os de bovin	53
II.2.	Méthodes expérimentales	54
II.2.1.	Caractérisation des matières premières	54
II.2.1.1.	Distribution granulométrique	54
II.2.1.2.	Analyses thermiques calorimétrique et gravimétrique	55
II.2.1.3.	Dilatométrie : comportement des supports au frittage	56

II.2.1.4. Diffractométrie des rayons X.....	58
II.2.1.5. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier.....	59
II.2.1.6. Spectrométrie à fluorescence de rayons X.....	61
II.2.1.7. Bilan minéralogique.....	62
II.2.2. Élaboration et caractérisation des supports membranaires.....	63
II.2.2.1. Façonnage des supports membranaires.....	63
II.2.2.2. Séchage et cuisson.....	64
II.2.2.3. Étude du comportement thermique et minéralogique.....	66
II.2.2.4. Microscopie Electronique à Balayage.....	66
II.2.2.5. Retrait à la cuisson et perte de masse.....	67
II.2.2.6. Porosité, absorption d'eau et masse volumique apparente.....	68
II.2.2.7. Masse volumique du squelette solide.....	69
II.2.2.8. Mesure de la surface spécifique.....	69
II.2.2.9. Résistance chimique ou test de corrosion chimique.....	71
II.2.2.10. Résistance à la flexion.....	71
II.2.2.11. Conductivité thermique : méthode du fil chaud.....	72
Chapitre III. Résultats et discussion.....	75
III.1. Caractéristiques des matières premières.....	75
III.1.1. Composition chimique des matériaux.....	75
III.1.2. Composition minéralogique qualitative.....	76
III.1.2.1. Composition minéralogique qualitative par DRX.....	76
III.1.2.2. Analyse qualitative par FTIR.....	80
III.1.3. Comportement thermique par ATG/CDB et dilatométrie.....	89
III.1.3.1. ATG/CDB.....	89
III.1.3.2. Dilatométrie.....	92
III.1.4. Bilan minéralogique quantitatif.....	95
III.1.5. Distribution granulométrique.....	96
III.2. Caractérisation des supports membranaires.....	100
III.2.1. Caractérisation des supports d'essai.....	101
III.2.1.1. Minéralogie des supports d'essai.....	101
III.2.1.2. Microstructure des supports d'essai.....	106
III.2.1.3. Retrait à la cuisson et perte de masse.....	112
III.2.1.4. Porosité ouverte, absorption d'eau et masse volumique apparente.....	114
III.2.1.6. Résistance à la flexion des supports d'essai.....	124

III.2.2. Propriétés des supports membranaires améliorés ou membranes isotropes.....	129
III.2.2.1. Minéralogie des membranes isotropes.....	129
III.2.2.2. Microstructure des supports améliorés	129
III.2.2.3. Propriétés dilatométriques des membranes	133
III.2.2.4. Retrait à la cuisson et perte de masse	135
III.2.2.5. Porosité, Absorption d'eau et masse volumique.....	137
III.2.2.6. Surface spécifique des membranes	139
III.2.2.7. Résistance à la corrosion des membranes isotropes	140
III.2.2.8. Résistance à la flexion des membranes	142
III.2.2.9. Conductivité thermique des membranes.....	144
III.2.2.10. Perméabilité et flux membranaire.....	145
III.3. Application des membranes à la filtration	148
III.3.1. Test de développement du biofilm	148
III.3.2. Test de filtration	151
III.3.2.1. Filtration à travers les supports d'essai CM04 et CM34	153
III.3.2.2. Filtration à travers les membranes isotropes	155
III.4. Colmatage et décolmatage des membranes par traitement thermique.....	161
Conclusion générale et perspectives	166
Références.....	170
Annexe	185

LISTE DES ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

- AM : Amidon de manioc
- ANOR : Agence des Normes et de la Qualité
- ASTM : American Society for Testing and Materials
- ATG : Analyse Thermique Gravimétrique
- CDB : Calorimétrie Différentielle à Balayage
- CMi : Membrane d'essai de formulation i
- E-Coli : Escherichia coli
- ENSCI : École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle
- ENSIL : École Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges
- FI : Filterability Index
- IRCER : Institut de Recherche sur les Céramiques
- IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry
- KG : Argile de Koutaba
- MFI : Modified Fouling Index
- MFI-UF : Modified Fouling Index for UltraFiltration
- MY3 : Argile de Mayouom
- OB : Cendre d'os de bovins
- PI : Plugging Index
- SDI : Standard Density Index
- SI : Silting Index
- SMi : Membrane améliorée de formulation
- TSA : Trypto-Caseine Soja
- UTN : Unité de Turbidité Néphélométrique

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I. Compositions des mélanges utilisés pour l'élaboration de quelques céramiques	5
Tableau II. Compositions chimiques de quelques variétés d'amidons	8
Tableau III. Avantages et inconvénients des membranes organiques	10
Tableau IV. Quelques applications des membranes de microfiltration.....	35
Tableau V. Quelques applications des membranes d'ultrafiltration	36
Tableau VI. Principaux paramètres de fonctionnement d'un procédé de filtration	38
Tableau VII. Formulation des supports d'essai.....	64
Tableau VIII. Désignation des supports d'essai en fonction des températures de cuisson	66
Tableau IX. Composition chimique de MY3	75
Tableau X. Composition chimique de KG.....	75
Tableau XI. Composition chimique de AM	76
Tableau XII. Composition chimique de OB	76
Tableau XIII. Bandes d'absorption FTIR de MY3 et mode de vibration.	83
Tableau XIV. Bandes d'absorption FTIR de KG et mode de vibration.....	85
Tableau XV. Bandes d'absorption FTIR de AM et mode de vibration	87
Tableau XVI. Bandes d'absorption FTIR de OB et mode de vibration.....	88
Tableau XVII. Bilan minéralogique de l'argile MY3.....	95
Tableau XVIII. Bilan minéralogique de l'argile KG.	96
Tableau XIX. Différentes phases minérales apparaissant dans les supports d'essai.....	102
Tableau XX. Porosité des supports membranaires obtenue de la littérature.....	137
Tableau XXI. Paramètres de l'eau avant et après filtration sur les supports d'essai	154
Tableau XXII. Paramètres de l'eau avant et après filtration sur les membranes isotropes.....	156
Tableau XXIII. Absorption d'eau, porosité ouverte et masse volumique apparente des membranes avant colmatage et après décolmatage.....	162

LISTE DES FIGURES

Figure 1. Structure de la kaolinite	4
Figure 2. Représentation des différents types de membrane	14
Figure 3. Schéma du module plan	15
Figure 4. Schéma du module à membrane tubulaire	16
Figure 5. Module à membrane spiralée.....	17
Figure 6. Module à membrane à fibre creuse.....	18
Figure 7. Différentes voies possibles pour obtenir un revêtement par immersion.....	25
Figure 8. Étapes du revêtement par immersion.....	26
Figure 9. Caractéristiques de la couche membranaire	27
Figure 10. Schéma représentatif des types de pores dans les membranes poreuses.....	29
Figure 11. Évolution du taux de rejet (R) en fonction de λ	31
Figure 12. Schéma de la filtration frontale.....	33
Figure 13. Schéma de la filtration tangentielle	34
Figure 14. Procédés de séparation en fonction de la taille des particules.....	37
Figure 15. Schéma de principe d'un procédé de séparation membranaire.....	38
Figure 16. Modélisation du phénomène de polarisation de concentration	40
Figure 17. Exemple de courbe typique pour déterminer la MFI d'une eau	46
Figure 18. Argile kaolinique MY3.....	50
Figure 19. Argile KG.....	51
Figure 20. Préparation de l'amidon de manioc.	53
Figure 21. Programme de cuisson des os de bovin.	53
Figure 22. Cendre d'os de bovin broyée et tamisée à 125 μm	54
Figure 23. Appareil TGA/DSC 3+.....	56
Figure 24. Dilatomètre vertical SETSYS Evolution TMA 3.....	57
Figure 25. Programme de mesure de la dilation.....	58
Figure 26. Conditions de diffraction des rayons X sur des plans réticulaires	59
Figure 27. Schéma de principe de la spectrométrie IR.....	61
Figure 28. Matériels de fluorescence X	62
Figure 29. Programme de cuisson des supports membranaires.....	65
Figure 30. Appareil de mesure de la surface spécifique Tristar II 3020 de Micromeritics.	70

<i>Figure 31. Appareil EZ 20 pour mesure de la résistance à la flexion 3 points.</i>	72
<i>Figure 32. Appareil de mesure de la conductivité thermique.</i>	74
<i>Figure 33. Diffractogramme des rayons X sur poudre de l'argile MY3.</i>	78
<i>Figure 34. Diffractogramme des rayons X sur poudre de l'argile KG.</i>	79
<i>Figure 35. Diffractogramme des rayons X sur poudre de la cendre d'os de bovin OB.</i>	80
<i>Figure 36. Spectre infrarouge de l'argile MY3</i>	81
<i>Figure 37. Spectre infrarouge de l'argile plastique KG.</i>	83
<i>Figure 38. Spectre infrarouge de AM.</i>	86
<i>Figure 39. Spectre infrarouge de OB.</i>	88
<i>Figure 40. Thermogramme ATG/CDB de l'argile MY3</i>	90
<i>Figure 41. Thermogramme ATG/CDB de l'argile KG</i>	92
<i>Figure 42. Courbe dilatométrique de MY3</i>	93
<i>Figure 43. Courbe dilatométrique de KG.</i>	94
<i>Figure 44. Courbe de distribution granulométrique de l'argile MY3</i>	97
<i>Figure 45. Courbe de distribution granulométrique de KG</i>	98
<i>Figure 46. Courbe de distribution granulométrique de AM</i>	99
<i>Figure 47. Courbe granulométrique de l'os de bovin OB</i>	100
<i>Figure 48. Échantillon des supports élaborés (avant cuisson).</i>	101
<i>Figure 49. Diffractogrammes de rayons X des supports céramiques d'essai</i>	106
<i>Figure 50. Images MEB des supports membranaires cuits à 1000°C et 1150°C.</i>	110
<i>Figure 51. Exemple des tailles des pores mesurée à l'aide de la fonction « Ruler » du MEB.</i>	111
<i>Figure 52. Tailles moyennes des pores des supports traités thermiquement à 1000°C et 1150°C</i>	112
<i>Figure 53. Perte de masse (a) et retrait à la cuisson (b) des supports d'essai.</i>	114
<i>Figure 54. Porosité ouverte, absorption d'eau et masse volumique des supports d'essai.</i>	118
<i>Figure 55. Perte de masse des supports en milieu acide et basique.</i>	124
<i>Figure 56. Résistance à la flexion des supports d'essai en fonction de la température.</i>	126
<i>Figure 57. Diffractogrammes de rayons X des membranes isotropes.</i>	129
<i>Figure 58. Images MEB des membranes améliorées.</i>	131
<i>Figure 59. Distribution des tailles de pores des différentes membranes.</i>	133
<i>Figure 60. Courbes dilatométriques de membranes.</i>	134
<i>Figure 61. Variation de la perte de masse et du retrait linéaire des membranes</i>	136
<i>Figure 62. Porosité, absorption d'eau et masse volumique apparente des membranes</i>	138
<i>Figure 63. Porosités totales, ouvertes et fermées des membranes</i>	139
<i>Figure 64. Surfaces spécifiques des membranes améliorées</i>	140

<i>Figure 65. Perte de masse des membranes en milieu acide et basique</i>	142
<i>Figure 66. Histogramme couplé (résistance à la flexion - porosité ouverte) des membranes</i>	143
<i>Figure 67. Conductivité thermique des membranes avant et après cuisson</i>	144
<i>Figure 68. Évolution de la conductivité thermique en fonction de la porosité</i>	145
<i>Figure 69. Flux de perméation et perméabilité des membranes</i>	147
<i>Figure 70. Formation des nuages de colonies bactériennes</i>	150
<i>Figure 71. Dispositif de filtration des eaux.</i>	152
<i>Figure 72. État physique des eaux avant et après filtration.</i>	155
<i>Figure 73. Distribution granulométrique des particules contenues dans l'eau trouble</i>	158
<i>Figure 74. Distribution granulométrique des particules contenues dans les filtrats</i>	160
<i>Figure 75. Membranes sélectionnées pour les essais de nettoyage</i>	162
<i>Figure 76. Surfaces spécifiques des membranes avant colmatage et après décolmatage</i>	164
<i>Figure 77. Morphologie des membranes avant colmatage et après décolmatage</i>	165

RÉSUMÉ

L'objectif de ce travail est d'élaborer et caractériser des membranes céramiques appliquées à la filtration des eaux. La minéralogie des matériaux et des produits céramiques est obtenue par DRX. Le comportement thermique des membranes et matériaux est obtenu par les analyses thermiques dilatométriques, ATG/CDB, et conductivité thermique. Les propriétés physicochimiques et mécaniques des produits céramiques sont obtenues par la technique de la poussée d'Archimède (porosité), la mesure de la surface spécifique BET, la MEB, le test de corrosion chimique et la résistance à la flexion trois points.

L'analyse chimique et la minéralogie des matériaux argileux montrent une majorité des oxydes siliciques et aluminiques ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 80,76\%$ pour MY3 et $78,29\%$ pour KG), de la kaolinite ($75,6\%$) pour MY3, la kaolinite (50%) et du quartz (29%) pour KG. AM est essentiellement constitué de matière organique ; tandis que OB est constitué essentiellement de CaO ($54,65\%$), P_2O_5 ($40,24\%$), de l'hydroxyapatite comme minéral.

Les porosités ouvertes des membranes d'essai sont plus élevées avec AM et décroissent quand la température augmente. Elles varient entre 32% et 56% . L'état de densification et la résistance à la flexion élevée à 1150°C ont permis de conclure que cette température est l'idéal pour la production des membranes améliorées. Ces supports sont essentiellement constitués des macropores de taille $\leq 0,23 \mu\text{m}$ et ont des résistances à la corrosion $< 7\%$.

Les membranes améliorées ont été élaborées à 1150°C . Leurs porosités sont comprises entre 30% et 45% , et leur structure constituée des macro et mésopores de taille allant de $0,01 \mu\text{m}$ à $0,37 \mu\text{m}$. Leurs perméabilités vont de $108 \text{ L/h.m}^2.\text{bar}$ à $2198 \text{ L/h.m}^2.\text{bar}$. Leurs résistances à la flexion sont comprises entre 7 MPa (SM3) et 11 MPa (SM2), les surfaces spécifiques et conductivités thermiques sont faibles (soit respectivement $0,92 \text{ m}^2/\text{g}$ à $1,64 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0,40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à $0,54 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

La filtration d'eaux a conduit à des fortes réductions des turbidités. À l'exception du filtrat de CM04 qui a une turbidité supérieure à 1 UTN, celle des autres filtrats est inférieure à 1 UTN. Les résultats de pH des filtrats montrent que ces membranes contribuent à la régulation du pH des eaux. Sans application d'une pression extérieure, tout organisme vivant ou non de taille $> 2 \text{ nm}$ sera retenu par les membranes lors de la filtration. Le décolmatage de ces membranes est efficace par lavage manuel à l'aide d'une éponge.

Mots clés : Argile kaolinitique ; os de bovins ; amidon de manioc ; membrane céramique ; test de filtration.

ABSTRACT

This work aims to produce and characterize ceramics membranes applied to water filtration. Materials and ceramics products mineralogy are obtained by XRD. Their thermal behavior is obtained by TGA/DSC analysis, dilatometry and thermal conductivity. Ceramics physicochemical and mechanical properties are obtained by Archimède's method (porosity), BET specific surface, SEM, chemical corrosion test and flexural strength.

Clays mineralogy and XRF show that they are in majority constituted by silicic and aluminic oxides ($\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 80.76\%$ for MY3 and 78.29% for KG), kaolinite (75.61%) for MY3, kaolinite (50%) and quartz (29%) for KG. AM is essentially constituted by organic matter. OB is constituted by 54.65% of CaO and 40.24% of P_2O_5 , essentially by hydroxyapatite.

Testing membranes porosities are higher with AM and decreases with temperature raising. They vary from 32% at 56% . High densification and flexural strength at 1150°C have permitted to conclude that this temperature is ideal for ameliorated membranes production. These supports are essentially constituted by macropores with size less than $0.23\ \mu\text{m}$ and corrosion rate $<7\%$.

Isotropics membranes has been produced at 1150°C . Their porosities are included between 30% and 45% , and their structure is constituted by macro and mesopores of which size are from $0.01\ \mu\text{m}$ to $0.37\ \mu\text{m}$. Permeability are in function of membranes and varies from $108\ \text{L/h.m}^2\text{.bar}$ to $2198\ \text{L/h.m}^2\text{.bar}$. Flexural strength vary from $7\ \text{MPa}$ (SM3) to $11\ \text{MPa}$ (SM2), specifics surfaces area and thermal conductivities are low (respectively $0.92\ \text{m}^2/\text{g}$ to $1.64\ \text{m}^2/\text{g}$ and $0.40\ \text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$ to $0.54\ \text{W.m}^{-1}\text{.K}^{-1}$).

Water filtration gives higher turbidity reduction. Except CM04 filtrated water which have a turbidity high than $1\ \text{NTU}$, the one of others filtrated water is low than $1\ \text{NTU}$. pH results show that isotropics and testing membranes contributed to pH regulation. Without any external pressure, any organism living or not whose size is $> 2\ \text{nm}$ was retained by membrane during filtration. These isotropic membranes are therefore adapted to the elimination of virus, pigments, some colloids, bacteria and coarse particles; because these microorganisms and particles sizes are higher than $2\ \text{nm}$. These membranes can be efficiently cleaned by manual washing with a sponge, when no mechanical pressure is applied during filtration.

Keywords: kaolinitic clay; bovine bone; cassava starch; ceramics membranes; filtration test.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le sommet de la Terre à Rio de Janeiro (1992) a permis une prise de conscience mondiale sur les menaces qui pèsent sur l'environnement et sur les ressources naturelles, parmi lesquels l'eau et les sols. Une diminution progressive des ressources en eau douce à l'échelle globale a été constatée lors du Sommet de Johannesburg en 2002. Cette diminution s'est traduite par une insatisfaction de la demande en eau des populations des pays en voie de développement. Au Cameroun en général et à Yaoundé en particulier, la demande en eau n'est pas satisfaite en qualité et en quantité, car moins de la moitié des ménages ont accès à l'eau du robinet [1,2]. Afin de combler leur besoin hydrique, une partie de la population consomme des eaux des puits et des forages qui ne sont pas généralement exécutés suivant les normes. Ces eaux des puits et forages proviennent de la nappe phréatique qui présente le risque d'être contaminée par des activités anthropiques [3,4]. La qualité de ces eaux de puits et forages expose donc les consommateurs à des maladies hydriques telles que le choléra et la fièvre typhoïde. La potabilisation de ces eaux nécessite généralement une filtration à l'aide des filtres importés. Les coûts de ces filtres ne sont pas toujours à la portée financière du camerounais moyen. La composante essentielle d'un filtre est la membrane de filtration. Cette dernière peut être organique ou inorganique. Les membranes dites « inorganiques » présentent plusieurs avantages par rapport aux « membranes organiques » plus anciennes. Les membranes inorganiques ont une excellente stabilité thermique, une résistance mécanique élevée, une stabilité chimique et une longue durée de vie [5,6]. Les membranes inorganiques sont généralement de la famille des céramiques.

Aujourd'hui, les membranes céramiques sont une alternative efficace à la potabilisation des eaux par filtration. Leur efficacité est due à la facilité de leur manipulation, leur entretien, leur longue durée de vie et au bon rendement de filtration. La rareté d'eau potable au Cameroun est un problème qui nécessite des solutions imminentes. Les membranes céramiques inspirent beaucoup d'intérêts dus à leurs multiples applications. Elles sont utilisées dans le processus de microfiltration et d'ultrafiltration des eaux, dans l'industrie agricole et domestique, et comme isolant [7–10]. Les membranes utilisées par les populations sont généralement produites à base d'alumine, d'oxyde de titane, d'oxyde de zirconium et de silicate. Ces membranes commerciales ont pour inconvénient d'être très coûteuses dans un environnement socioéconomique qui nécessite des flux de filtration élevés pour des traitements des grands volumes d'eaux [9,11]. Cet inconvénient s'observe au niveau des ménages, où les filtres ne sont pas largement utilisés à cause de leurs coûts élevés.

Plusieurs travaux de recherches sont effectués dans le sens de développer des membranes céramiques à faible coût. Les matières premières utilisées pour l'élaboration de ces membranes sont entre autres l'argile naturelle [9,12–18], la pouzzolane [18], les os d'animaux [19], l'amidon [20,21] et la cordiérite [22,23]. La majorité de ces auteurs ont élaboré des membranes céramiques asymétriques en utilisant un seul agent porogène. Cet agent porogène peut être synthétique ou naturel, organique ou inorganique. Malgré la présence des agents porogènes naturels et leur faible coût, il est toujours difficile de choisir celui qui peut aussi contribuer à l'amélioration d'autres propriétés des membranes telles que les résistances mécaniques et chimiques. Ainsi, ce travail a pour challenge l'étude de l'effet de la température et des agents porogènes organiques (amidon de manioc) et inorganiques (cendre d'os de bovins) sur la microstructure, la minéralogie, la physicochimie et les propriétés mécaniques des membranes céramiques.

La région de l'Ouest-Cameroun, précisément les localités de Mayouom et de Koutaba abritent des grands gisements d'argile pouvant être valorisés dans le domaine de la céramique. La plupart des études effectuées sur ces argiles ont porté sur l'élaboration des grès, des vitrés et des porcelaines [24–26]. Très peu de travaux sont effectués dans le sens de la valorisation des matériaux locaux dans le domaine de la production des membranes [13]. Ainsi, l'élaboration des membranes céramiques à base d'argiles de Mayouom et Koutaba, d'amidon de manioc et d'os de bovins, leur caractérisation et leur utilisation à la filtration des eaux destinées à la consommation humaine, s'inscrit de ce fait dans la logique de contribuer à la valorisation des matériaux locaux et à l'approvisionnement des ménages en eau potable à moindre coût. La variation des températures de cuissons, de la proportion des agents porogènes (os de bovin et amidon) sont les facteurs importants sur lesquels reposera ce travail. L'amidon de manioc et la cendre d'os de bovins sont utilisés comme agent porogène et leur choix est motivé par leur disponibilité, leur coût relativement faible.

Ce travail de recherche intitulé « Membranes céramiques à base d'argiles kaolinitiques, de l'amidon de manioc et d'os de bovins : élaboration et caractérisation » a pour objectif général de contribuer à la valorisation des matériaux locaux à travers la production des membranes céramiques peu coûteuses, pouvant être efficaces et efficaces dans l'approvisionnement des ménages en eau potable. Les objectifs spécifiques sont entre autres :

- La caractérisation des matières premières : argiles, amidon de manioc et os de bovin.
- L'étude de l'effet de chaque agent porogène sur les propriétés technologiques des membranes.

- L'étude de l'effet du mélange des deux agents porogènes sur les propriétés des membranes.
- L'étude de l'effet des températures de cuisson sur les propriétés des membranes céramiques élaborées.
- L'application des membranes à la filtration d'une eau polluée.

Ce travail s'articule autour de trois principaux chapitres.

❖ Les généralités sur les matériaux argileux, l'os de bovins, l'amidon de manioc et l'état de l'art sur les membranes céramiques constituent le premier chapitre.

❖ Le second chapitre porte sur l'origine des matériaux, les techniques d'élaboration des membranes céramiques et les méthodes d'analyses physicochimiques, minéralogiques, microstructurales, thermiques et mécaniques des matières premières et des produits élaborés.

❖ La présentation des résultats et les discussions sur les propriétés microstructurales, mécaniques, thermiques, physicochimiques et minéralogiques des matières premières et des produits céramiques élaborés font l'objet du chapitre trois.

❖ Conclusion générale et perspectives

Chapitre I. Revue de la littérature

I.1. Les argiles kaolinitiques

La kaolinite est un phyllosilicate 1 : 1 dioctaédrique constitué d'un empilement régulier de feuillets composés d'une couche tétraédrique siliceuse en alternance avec une couche octaédrique alumineuse. La distance basale du feuillet élémentaire varie de 7,1 à 7,4 Å et la formule structurale est $2[\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4]$ (Figure 1) [27]. Chaque tétraèdre SiO_4 de la couche tétraédrique est relié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets, le quatrième sommet étant lié à la couche octaédrique sous-jacente. Cette dernière est formée par la superposition de deux plans anioniques qui délimitent trois types de sites octaédriques non équivalents, désignés A, B et C, qui sont disposés suivant une géométrie hexagonale. L'un de ces sites reste vacant afin d'assurer la neutralité électrique du feuillet.

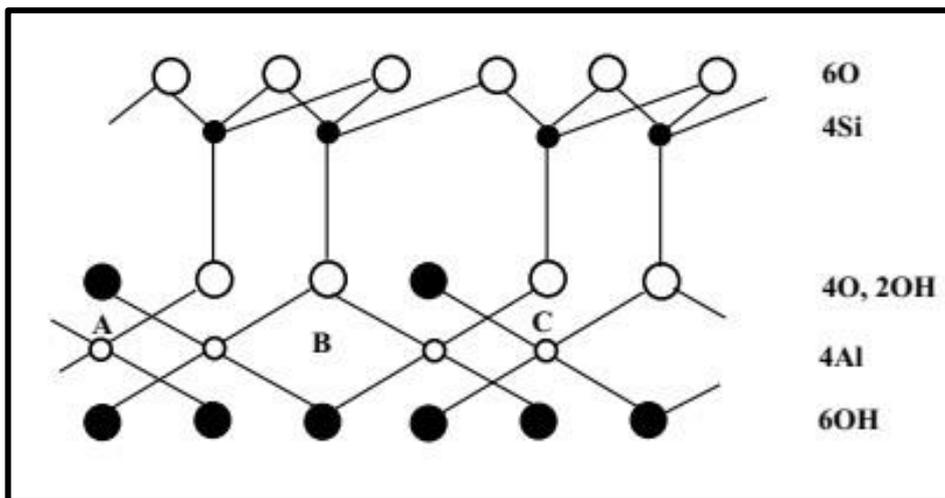


Figure 1. Structure de la kaolinite [27].

La position des sites vacants permet de différencier la kaolinite des autres minéraux appartenant à cette même famille. Ainsi, une kaolinite idéale est caractérisée par un empilement de feuillets où tous les sites B sont libres alors que, par exemple, la dickite est constituée par une alternance de feuillets inoccupés de type B et de type C [27].

En absence de défauts, le réseau de la kaolinite est tri-périodique et appartient au système triclinique. Son groupe d'espace est C1 et ses paramètres cristallographiques, d'après l'affinement structural de Bish et Von Dreele, sont les suivants [27]:

$$\begin{aligned}
 a &= 5,155 \text{ \AA} & b &= 8,930 \text{ \AA} & c &= 7,405 \text{ \AA} \\
 \alpha &= 91,70^\circ & \beta &= 104,86^\circ & \gamma &= 89,82^\circ
 \end{aligned}$$

Les liaisons au sein du feuillet sont de type iono-covalentes, sachant que les liaisons Si-O ont un caractère covalent plus marqué que les liaisons Al-O qui sont essentiellement ioniques. Cependant, les liaisons interfeuillets sont assurées par des ponts hydrogène et des forces d'attraction de Van Der Waals [27].

Les argiles kaolinitiques sont utilisées pour l'élaboration de différents types de céramiques à des températures allant de 900°C à 1600°C. Parmi ces produits céramiques on retrouve, les porcelaines, les réfractaires, les sanitaires, les faïences, les vitreous, la poterie, les carreaux et les membranes céramiques (Tableau I).

Tableau I. Compositions des mélanges utilisés pour l'élaboration de quelques céramiques [27].

Produits	Température de cuisson (°C)	Kaolin (%)	Argiles réfractaires (Al ₂ O ₃ > 40%)	Argiles kaolinitiques blanches (%)	Argiles kaolino-illitiques (%)	Argiles à grès et poterie (%)	Chamotte (%)	Agent porogène (%)
Réfractaires	1400-1600		50-90				10-50	
Porcelaines	1300-1400	30-50						
Carreaux	1000-1250				40-80			
Sanitaires	1200-1280				10-30	10-30	20-50	
Vitreous	1200-1280	15-25		20-30				
Faïence	900-1200	0-25			20-60			
Poterie	900-1100				0-25	20-60	0-50	
Membranes céramiques	900-1250	50-80						0-30

I.2. Les os de bovins

Les os d'animaux en général et ceux de bœufs en particulier, sont constitués de matières organique (30%) et inorganique (70%). La composante minérale des os est à l'origine de leur rigidité et de leurs propriétés mécaniques [28]. Cette composante minérale est majoritairement constituée d'hydroxyapatite de calcium ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Elle peut être séparée des autres constituants minéraux des os par voie chimique ou thermique. Par voie thermique, elle est synthétisée à 700°C pendant en moyenne 2h [29,30]. L'hydroxyapatite ainsi produite est généralement valorisée en médecine pour des greffes osseuses, des revêtements biocéramiques et le traitement dentaire ; car elle est biocompatible, osteo-conductive, non-toxique, non-inflammable, non immunogène et bioactive [28,31]. Cette bio-activité traduit l'aptitude de l'hydroxyapatite à former des liaisons chimiques directes avec les tissus vivants [28,32]. Le minéral osseux contient aussi en quantité importante des ions fluorures, des carbonates, du sodium, du magnésium et autres éléments traces [30]. En céramurgie, les os de bovins en particulier et d'animaux en générale sont utilisés pour l'élaboration des biocéramiques poreuses [19].

I.3. L'amidon de manioc

Le manioc est une plante qui a une capacité de croissance dans les terres pauvres en éléments nutritifs et qui est résistant à la sécheresse. Il est cultivé pour ses larges racines tubéreuses riches en amidon. La quantité de glucides contenues dans la racine de manioc sèche est plus importante que dans les autres cultures comme le maïs ou les céréales. Malgré la forte consommation du manioc, il est toxique à l'état brut. En effet, la plante contient des glucosides cyanogéniques. Ces glucosides sont transformés en hydrogène cyanure (HCN) sous l'action d'une enzyme appelée linamarase, qui est également présente dans le manioc et qui agit sur les

glucosides lorsque les cellules végétales sont rompues (c'est-à-dire lorsqu'il est consommé) ou pendant la transformation (production de l'amidon, de la farine de manioc etc.). Le cyanure d'hydrogène est éliminé sans difficulté durant la transformation, ce qui permet d'obtenir un produit sain et polyvalent qui peut être utilisé pour un grand nombre de produits alimentaires et non-alimentaires. L'hydrogène cyanure peut être éliminé en conservant le manioc dans l'eau pendant 2 à 4 jours. Toutefois, des restes résiduels d'hydrogène cyanure seront encore présents à de très faibles concentrations, qui ne posent aucun problème quant à la consommation des produits à base de manioc.

Généralement, les étapes à suivre pour la fabrication de l'amidon sont les suivantes :

- laver le manioc;
- hacher ou râper ;
- moudre avec de l'eau ;
- tamiser ;
- moudre à nouveau ;
- laisser reposer ;
- séparer – égoutter l'eau ;
- retirer les couches supérieures de fibre fine ;
- fermenter (facultative). La durée de la fermentation dépend de chaque

producteur. Elle se produit généralement dans les conditions aérobiques. Cette étape est déterminante pour le type d'amidon visé. Une fermentation permet d'obtenir de l'amidon aigre ; tandis que l'amidon doux est obtenu sans fermentation.

- Retirer l'amidon, le briser et le sécher.

L'amidon ainsi obtenue est l'un des biopolymères les plus étudiés [33–41]. L'amidon de manioc obtenu à base de céréale contient environ 10-12% d'humidité, tandis que celui à base

de tubercule en contient 14-15%. Les autres nutriments sont à des concentration comprises entre 1,5% et 2% de l'amidon (Tableau II) [42].

Tableau II. Compositions chimiques de quelques variétés d'amidons (%) [42].

Amidon	Carbohydate	Lipide	Protéine	Cendre	Phosphore
Maïs					
Ordinaire	98,9	0,60	0,35	0,10	0,015
Cireux					
Haute teneur en amylose	99,5	0,20	0,25	0,07	0,007
	99,4-98,7	0,40-1,10	—	0,20	0,070
Blé	98,6	0,80	0,40	0,20	0,060
Riz	98,3	0,80	0,40	0,50	0,010
Patate	99,5	0,05	0,06	0,40	0,080
Manioc	99,6	0,10	0,10	0,20	0,010

I.4. Les membranes céramiques

I.4.1. Historique et définition

Le développement des membranes s'est fait sur le plan scientifique et commercial. Les premières études sur les membranes effectuées au milieu du XVIII^{ème} siècle avaient pour objectif d'élucider les propriétés sélectives des barrières cellulaires et les phénomènes associés et non le développement à usage industriel [43]. Les premières membranes commerciales ont vu le jour au milieu du XX^{ème} siècle. En effet, c'est en 1927 que la société Sartorius en Allemagne met sur le marché les premières membranes de filtration [44,45]. La mise en place vers 1960 des membranes à structure asymétrique et à résistance mécanique élevée marque un progrès significatif dans le monde industriel car ces dernières seront utilisées dans les domaines alimentaires et pharmaceutiques. Ce progrès va favoriser le développement de plusieurs types de membranes et de procédés membranaires. En fonction des besoins et du développement

technologique, une évolution significative se mettra en place : membranes organiques vers des membranes inorganiques, membranes symétriques vers des membranes asymétriques, membranes poreuses vers des membranes denses etc.

Généralement définie comme une barrière sélective entre deux phases [44,46], une membrane permet le passage préférentiel de certaines espèces parmi d'autres sous l'action d'une force physique (pression), d'une force de transfert chimique (concentration) et de la différence de potentiel électrique [46]. Une membrane peut être épaisse ou mince, hétérogène ou homogène, passive ou active. Par ailleurs les membranes peuvent être neutres ou chargées, biologiques ou synthétiques. Les membranes biologiques ou cellulaires ont des structures complexes car elles doivent être capables d'assumer des fonctions difficiles ; en effet, en plus de leurs fonctions de compartimentation ou de séparation, elles assurent aussi l'échange d'information avec d'autres cellules (les récepteurs hormonaux par exemple). Elles régulent le transport des ions, des protéines, des sucres etc. Elles régulent le métabolisme, assurent les phénomènes de reconnaissance et les mouvements cellulaires et procurent un site pour les réactions chimiques ne pouvant pas se produire dans un environnement aqueux.

Les membranes synthétiques sont celles qui seront développées dans le cadre de cette étude. Ces dernières sont subdivisées en membranes organiques et inorganiques suivant la nature chimique des matériaux utilisés pour leur élaboration. Les membranes élaborées à partir d'un mélange de matières organiques et inorganiques sont dites composites, tandis que celles permettant les échanges ioniques sont qualifiées d'échangeuses d'ions. Les membranes sont aussi classifiées en fonction de leur structure et de leur porosité.

I.4.2. Types de membranes

I.4.2.1. Classification des membranes selon leur nature chimique

Les membranes sont élaborées à partir de plusieurs matériaux. Ces matériaux peuvent être organiques ou minéraux.

❖ Les membranes organiques

Elles sont élaborées à base des polymères organiques tels que les acétates de cellulose, les polysulfonates, les polyamides, les polyfluorures, les polyacrylonitriles, les polycarbonates. Elles ont généralement une structure asymétrique constituée d'une couche macroporeuse jouant le rôle de support et d'une couche active. Malgré le fait que ces membranes soient caractérisées par de faibles résistances chimique et thermique, elles ont joué un rôle important dans le développement de la technologie de filtration membranaire dans différents secteurs industriels [45–48]. Le tableau III résume les principaux avantages et inconvénients des membranes organiques en fonction de leur composition.

Tableau III. Avantages et inconvénients des membranes organiques [45].

Matériau	Avantages	Inconvénients
Acétate de cellulose	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Perméabilité élevée ✓ Sélectivité élevée ✓ Mise en œuvre assez aisée ✓ Adsorption des protéines faible, d'où un colmatage moindre 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensible à la température • Sensible au pH • Sensible au chlore • Sensible au compactage • Sensible aux microorganismes
Type Polyamide	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Bonne stabilité chimique, thermique et mécanique 	<ul style="list-style-type: none"> • Grande sensibilité au chlore • Faible perméabilité • Forte adsorption des minéraux
Type polysulfone	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Bonne stabilité thermique et au pH ✓ Résistance au chlore 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensible au compactage • Forte adsorption des minéraux
Matériaux acryliques	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Bonne stabilité thermique et chimique ✓ Stockage à sec possible 	<ul style="list-style-type: none"> • Faible résistance mécanique • Pores de diamètre assez élevé (> 10 µm)
Matériaux fluorés	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Bonne stabilité thermique et chimique 	<ul style="list-style-type: none"> • Faible perméabilité • Microfiltration uniquement
Membranes composites	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Bonnes caractéristiques : perméabilité et sélectivité élevées ✓ Stabilité de pH 2 à 11 ✓ Bonne tenue en température 	<ul style="list-style-type: none"> • Relargage des produits de fabrication • Nettoyage en flux inverse souvent interdit

❖ Les membranes inorganiques ou minérales

Selon Bhave (1991) [48], leur développement a commencé dans les années 1940 et peut être divisé schématiquement en trois périodes :

(i) la première période fut marquée par le développement et la production de masse de membranes pour la séparation des isotopes de l'uranium par le procédé de diffusion gazeuse appliqué à l'ultrafiltration ;

(ii) elle sera suivie par le développement et l'utilisation industrielle d'une nouvelle génération de membranes adaptées à l'ultrafiltration et à la microfiltration des flux de liquide de traitement ;

(iii) les travaux de recherche plus récents portent sur une gamme beaucoup plus large de membranes permettant les séparations par des processus basiques ou par le couplage des réactions catalytiques et la séparation membranaire.

Ces membranes sont élaborées à base des matériaux minéraux tels que les argiles kaolinitiques [49,50], les zeolites, les perlites, les oxydes métalliques tels que l'aluminium (III) oxyde (Al_2O_3), le zirconium (IV) oxyde (ZrO_2), le titane (IV) oxyde (TiO_2), le vanadium (V) oxyde (V_2O_5), le silicium (IV) oxyde (SiO_2) etc. [5]. Elles sont utilisées dans les processus de microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et d'osmose inverse.

I.4.2.2. Classification des membranes selon leur porosité

La classification des membranes en fonction de la porosité fait ressortir d'une part les membranes poreuses et d'autre part, les membranes denses.

❖ Les membranes poreuses

Elles sont constituées d'une paroi poreuse ou de couches supérieures poreuses (métal, oxyde, verre) sur un support poreux (très souvent un matériau céramique) [51]. Les céramiques poreuses sont utilisées aujourd'hui pour une grande variété d'applications industrielles allant de la filtration, de l'absorption, des catalyseurs aux composants structuraux légers [52]. L'une des applications les plus courantes des membranes poreuses est la filtration ou la séparation des

particules dans un fluide. Les membranes poreuses doivent avoir des pores qui sont connectés en continu du flux d'alimentation au perméat, sinon aucune pénétration à travers les membranes n'est possible [45]. Elles sont réparties en trois principales classes en fonction du diamètre de pores d . Ainsi selon la nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) les catégories des membranes en fonction de la taille des pores (d) sont (Figure 2) :

- Les membranes macroporeuses ($d > 50$ nm),
- Les membranes mésoporeuses (2 nm $< d < 50$ nm)
- Les microporeuses ($d < 2$ nm).

Le transport des liquides s'opère uniquement dans les membranes mésoporeuses et macroporeuses, tandis que le transport des molécules gazeuses peut se produire dans les trois types de membrane [53].

❖ Les membranes denses

Ce sont des membranes qui ne possèdent pas des pores détectables (Figure 3) [54]. Elles sont utilisées pour les procédés d'osmose inverse et s'applique généralement à la séparation et à l'oxydation des gaz tels que le méthane, le dioxygène et le dihydrogène [54–60]. Le principe de séparation repose ici sur la solubilité (concentration dans la membrane) et la diffusivité des mélanges à travers la membrane. Une membrane dense peut donc séparer des composés de tailles voisines si leur solubilité diffère.

I.4.2.3. Classification des membranes selon leur mode fabrication

Les membranes diffèrent de part leur mode de fabrication, d'où la distinction entre les membranes anisotropes ou asymétriques, les membranes composites et les membranes à charge électrique.

❖ Les membranes anisotropes

Elles sont formées de deux couches de taille différente (Figure 2). La couche inférieure est un support poreux épais qui assure les propriétés mécaniques de la membrane, tandis que la couche supérieure est très fine, active et assure les propriétés de séparation [61]. Les propriétés de la couche supérieure ont une influence déterminante sur les caractéristiques de la membrane telles que la perméabilité et la sélectivité. Le flux de filtration à travers ce type de membrane est inversement proportionnel à l'épaisseur de la couche supérieure et la sélectivité dépend de la taille des pores de cette couche [61]. Ainsi, pour des filtrations rapides, la couche active devrait être la plus mince possible et la taille de ses pores devrait être adaptée à l'objectif visé. Une couche active peut donc être poreuse ou dense. Par ailleurs il existe des membranes ayant une seule couche. Elles sont dites isotropes (Figure 2).

❖ Les membranes composites

Elles sont de type organique et anisotrope. Elles sont constituées de deux couches élaborées à base des polymères différents (Figure 2) [61]. Elles peuvent être produites par superposition sur un support macroporeux de deux couches mésoporeuses et microporeuses. La couche supérieure est celle qui définit les propriétés de rétention et de flux de la membrane.

❖ Les membranes à charge électrique (denses ou poreuses)

Elles sont constituées de parois chargées d'ions positifs ou négatifs (Figure 2). Les membranes chargées positivement favorisent le passage des cations, tandis que celles chargées négativement favorisent le passage des anions [61]. Ainsi, la séparation avec les membranes chargées est principalement basée sur la répulsion d'ions de même charge, mais aussi sur la taille des pores ; car les ions monovalents sont difficilement retenus par rapport aux ions bivalents.

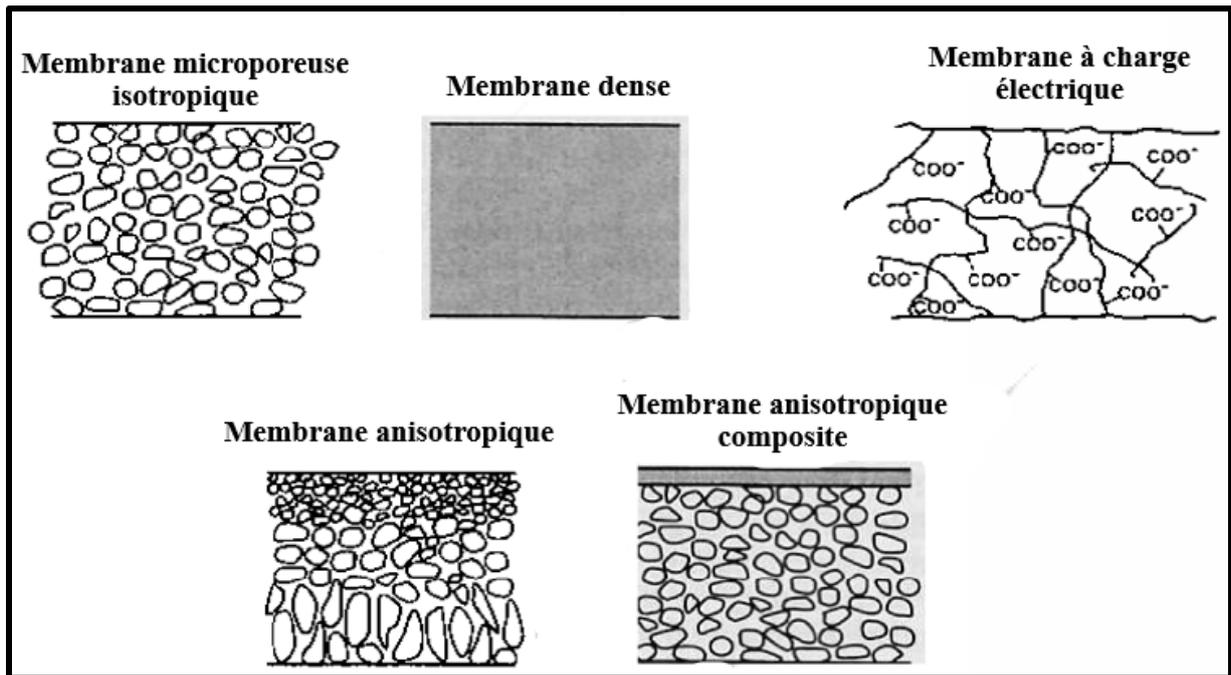


Figure 2. Représentation des différents types de membrane [54].

I.5. Géométrie des membranes.

Les membranes sont aussi caractérisées par leur module. Un module est la plus petite composante membranaire, caractérisé par une surface spécifique et une structure propice à la filtration [62]. Le module est utilisé ici pour désigner tout type de géométrie des membranes. Les membranes sont fabriquées sous plusieurs formes ou géométries et surtout en fonction de l'usage visé. On distingue quatre groupes de géométrie membranaire :

- les membranes à géométrie plane ou sous forme de feuille ;
- les membranes à géométrie tubulaire ;
- les membranes à fibre creuse ;
- les membranes spiralées.

Les modules diffèrent les uns des autres par leurs propriétés physiques (surface spécifique, susceptibilité au colmatage, facilité de nettoyage) et leurs coûts.

I.5.1. Module à membrane plane

Le module plan ou la configuration plane des membranes (Figure 3) dérive du principe de filtre-pressé. Le montage des membranes se fait par empilement sous forme de feuillets parallèles les uns aux autres et séparés par des grilles ou des supports. Les modules plans ont l'avantage qu'ils offrent un accès aux membranes pour nettoyage ou remplacement ; mais ils ont le désavantage d'être peu adaptés aux débits élevés, se colmatent facilement, nécessitent un prétraitement et le montage est peu compact. Le mode de filtration le plus courant pour ce module est la filtration tangentielle.

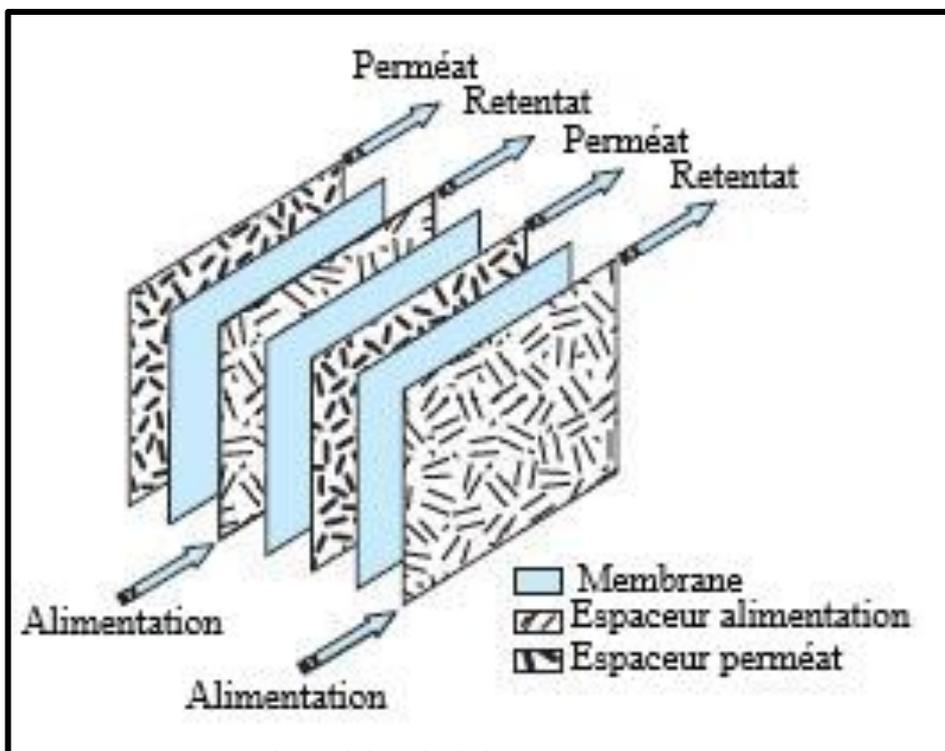


Figure 3. Schéma du module plan [61]

I.5.2. Module à membrane tubulaire

Ce module est constitué d'une ou de plusieurs membranes tubulaires montées en parallèle dans une même matrice ou sur des matrices différentes (Figure 4). Ces membranes

tubulaires ont généralement un diamètre intérieur compris entre 4 et 25 mm. Ce système offre aussi des facilités de nettoyage et se colmate peu. Leur coût élevé et l'encombrement des espaces sont leurs principaux défauts.

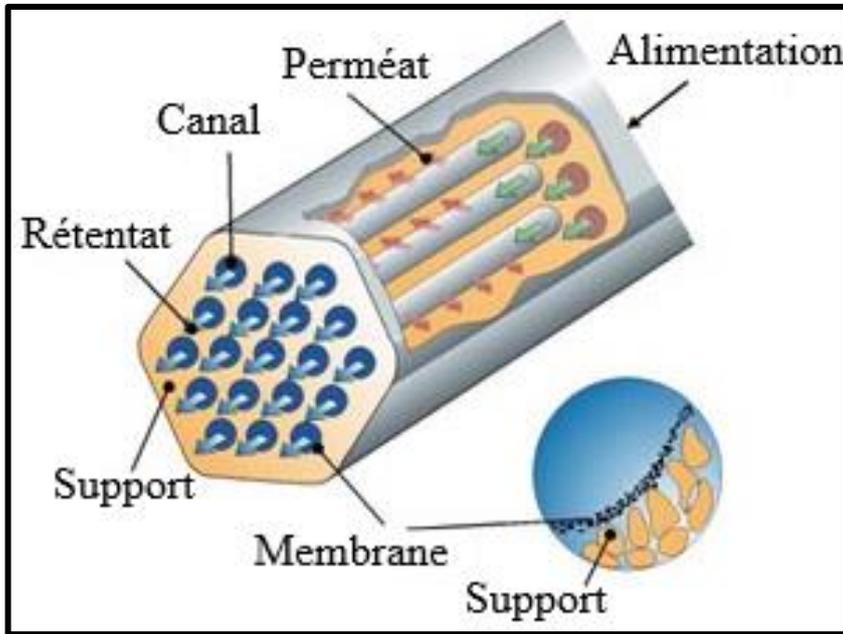


Figure 4. Schéma du module à membrane tubulaire [61]

I.5.3. Module à membrane spiralée

Ce type de module est particulier car il est constitué par un ensemble de plusieurs membranes planes enroulées dos à dos autour d'un support creux (ou tube perforé) qui constitue l'axe central (Figure 5). Les membranes sont séparées par des grilles fines et grossières en plastique qui jouent le rôle d'espaceurs et de promoteurs de turbulence. Le système est maintenu compact à l'aide d'un grillage extérieur qui l'enroule. Le nombre de membranes enroulées est fonction de la taille du module. Le module spiralé est plus compact que le module plan et est adapté pour des traitements à haute pression. Par ailleurs, cette géométrie ne facilite ni le nettoyage, ni la désinfection et le débit d'écoulement est faible.

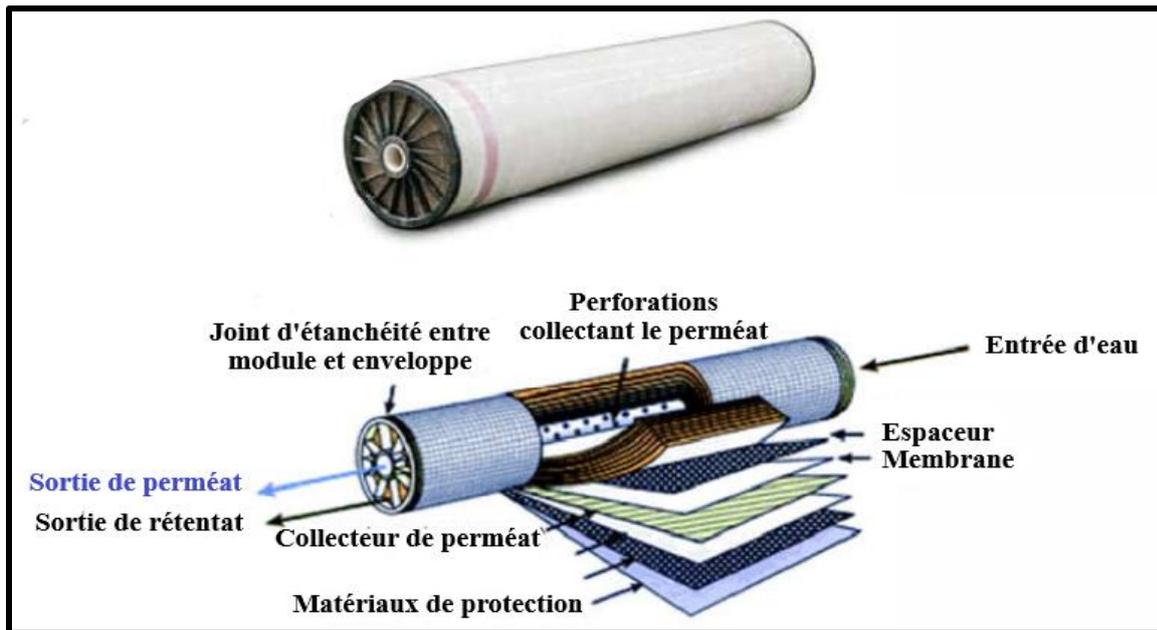


Figure 5. Module à membrane spiralée [61]

I.5.4. Module à membrane à fibre creuse

Ce type de module est constitué de plusieurs fibres creuses encollées aux extrémités de façon à assurer l'alimentation et l'étanchéité entre les compartiments (Figure 6). Pour les modules où le perméat est collecté à l'intérieur des fibres, la peau active est placée à l'extérieur de chaque fibre et pour ceux dont la collecte des perméats est effectuée à l'extérieur, la peau est localisée à l'intérieur de chaque fibre. La résistance mécanique de la membrane est assurée par un support membranaire et une sous-couche poreuse. Les propriétés de la membranes (flux et sélectivité) sont fonction des caractéristiques de la peau active. Ces membranes sont très compactes et adaptées pour des fluides visqueux présentant de faibles risques de colmatage. Afin de faciliter la filtration, il est important de procéder à une préfiltration avant la mise en fonction effective de ce type de membrane.

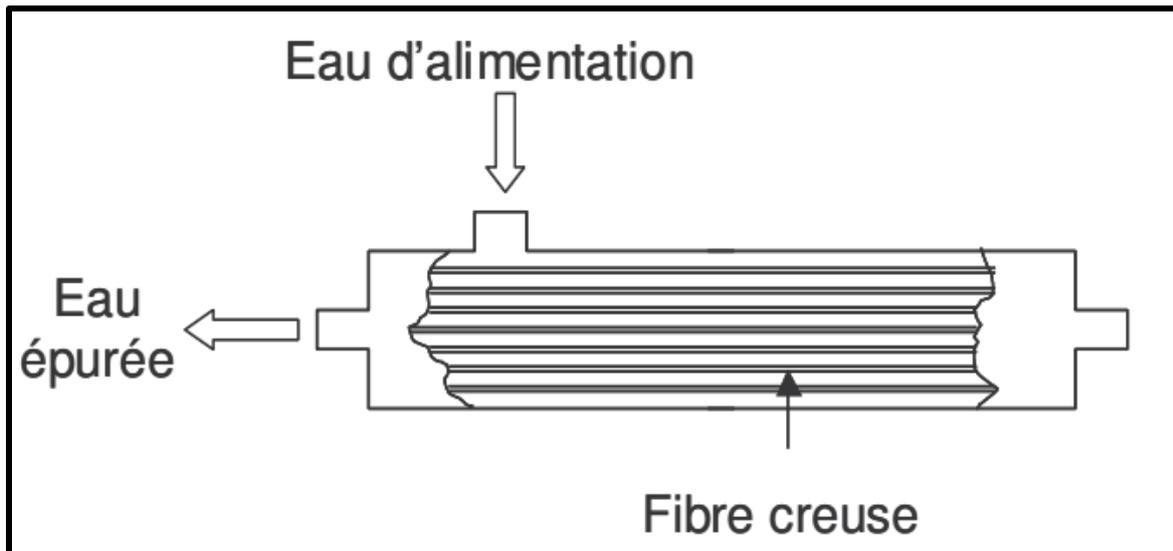


Figure 6. Module à membrane à fibre creuse [44]

I.6. Technique d'élaboration des membranes.

L'élaboration des céramiques poreuses se fait selon les mêmes techniques que les autres types de céramiques. En effet, le caractère poreux est plus dépendant de la nature des matières premières utilisées que du mode d'élaboration choisi. L'élaboration des supports et des fines couches membranaires ne suit pas les mêmes processus. Chaque composante membranaire est élaborée selon des techniques précises et en fonction du résultat escompté.

I.6.1. Technique d'élaboration des supports membranaires.

En général, l'élaboration des supports membranaires s'effectue selon les procédés traditionnels de fabrication des céramiques. Quel que soit le type de support visé, la préparation des matériaux est une étape primordiale, car les propriétés physicochimiques et minéralogiques des matériaux ont une influence capitale sur la qualité du support. La préparation des matériaux est suivie par la mise en forme des supports, le séchage et la cuisson.

I.6.1.1. Préparation des matériaux.

Cette étape intègre le broyage des matières premières, le tamisage et le mélange des particules.

Le broyage des matières premières a pour objectif la réduction de la taille des particules dans le but de faciliter leurs dosages et homogénéisation. Selon le type de matériau, le broyage peut s'effectuer en une ou deux étapes. Pour des matériaux grossiers ayant une forte dureté le broyage s'effectue par fragmentation (broyage grossier) et en suite par broyage fin.

En fonction du but visé, le tamisage effectué par voie sèche ou humide peut avoir pour fonction la purification des matières premières, le contrôle de finesse du broyage, la séparation et la répartition granulométrique. La purification ou l'enrichissement des matières premières s'effectue généralement par voie humide si la nature du matériau le permet.

Le mélange des matières premières s'effectue soit par voie sèche ou par voie humide. Par voie sèche, les matières premières sont humidifiées par pulvérisation d'eau. La proportion d'eau introduite est fonction de la nature des matériaux. La proportion d'eau à ajouter dans un mélange de matières premières pour obtenir une pâte humide est comprise entre 3 et 7% de la masse de la matière sèche [63]. Toutefois il peut arriver que l'on introduise plus de 7% d'eau dans un mélange sec car la nature des matériaux influence leur propriété absorbante. Par voie humide l'on distingue des barbotines (suspensions des poudres contenant 40 à 50% d'eau) et des pâtes plastiques (suspensions des poudres contenant 20 à 30% d'eau).

I. 6.1.2. Mise en forme des supports.

La mise en forme ou le façonnage est sans aucun doute l'étape clé de la production de chaque article céramique, pas uniquement parce qu'elle détermine la géométrie finale et donc la fonction de l'article, mais aussi parce qu'elle combine les propriétés des matières premières

dans l'optique de réaliser avec succès l'ensemble des étapes de production [63]. La mise en forme des supports s'effectue en fonction du type de membrane à élaborer. Elle varie selon que la membrane est tubulaire, plane, fibreuse ou spiralée. À cet effet, la mise en forme ou le façonnage des supports membranaires peut s'effectuer selon plusieurs techniques. Parmi ces techniques, l'on peut citer le pressage (uni-axial et isostatique), l'extrusion, l'injection, et le coulage (en moule poreux, sous pression ou en bande).

➤ Le coulage est généralement utilisé pour la production des pièces volumineuses. Lors du coulage en moule poreux, la barbotine est versée dans un moule poreux généralement en plâtre et la migration capillaire de la suspension dans la porosité du moule conduit à la formation d'une couche consolidée à la surface [11]. Le coulage sous pression s'effectue au moyen d'une pression appliquée à la suspension dans un moule poreux. Le temps de prise est réduit et des pièces céramiques de formes variées peuvent être produites.

➤ L'injection est un mode de fabrication des supports céramiques qui se fait à l'aide des moules ayant la forme de la pièce à produire. Elle permet la production des pièces céramiques de forme relativement simple et en série. Durant ce procédé, la barbotine est introduite dans un moule et l'ensemble est chauffé dans une enceinte à une température inférieure à celle de fusion de la barbotine [11]. La pièce est éjectée du moule après refroidissement et solidification.

➤ L'extrusion est la technique la plus utilisée ces dernières années pour la fabrication des supports céramiques tubulaires [11]. Cette technique de façonnage s'opère en utilisant un mélange humidifié de matières premières entre 14 et 22% de la masse sèche et si possible au-delà de ces valeurs selon la nature des matériaux [63]. Le processus de mise en œuvre repose sur le passage sous pression de la pâte céramique dans une orifice ou matrice d'extrusion. Au bout de la chaîne, le support membranaire obtenu peut être découpé en plusieurs tailles selon l'objectif visé. Une extrudeuse est généralement constituée d'un système de

propulsion qui, à haute pression, compacte la pâte céramique et la pousse à travers la bouche d'extrusion. La matrice ou bouche d'extrusion est l'ouverture de l'appareil qui permet de définir la géométrie des matériaux extrudés et enfin le dispositif de découpage qui sectionne la pièce extrudée selon la taille souhaitée et de façon verticale ou horizontale [63]. Plusieurs auteurs ont utilisé cette technique pour l'élaboration des supports membranaires destinés à la filtration des eaux et au traitement des effluents d'origine divers [5,9,15,64–66].

➤ Le pressage se fait à l'aide d'un système équipé d'une presse et d'un moule dont la forme est celle de l'objet à produire, et le mélange utilisé dans cette technique doit être sec. Cette technique de façonnage est simple, rapide et peu coûteuse [63]. L'on distingue deux types de pressage ; le pressage uniaxial et le pressage isostatique. Le pressage isostatique s'effectue en appliquant simultanément une pression constante sur l'ensemble de la surface de la pièce façonnée. Lors du pressage uniaxial, la pression est exercée uniquement suivant une direction. Ces différents pressages se font à l'aide d'une presse hydraulique qui est un appareil capable d'appliquer sur le mélange contenu dans la matrice la force nécessaire pour compacter ce dernier. La force de compaction ou de déformation exercée est convertible en pression à l'aide de la formule suivante (Équation 1) :

$$P = \frac{F}{S} \dots\dots\dots(1)$$

Où

F = Force de compaction (N)

P = Pression hydraulique (Pa ou MPa ou N/m²)

S = Surface pressée (m²)

Plusieurs auteurs ont utilisé ce mode de mise en forme des supports membranaires et ont obtenu des résultats satisfaisants : bonne réduction de la turbidité, bonne perméabilité et des diamètres moyens des pores compris entre 2,20 et 2,84 µm [18,67].

I.6.1.3. Séchage.

Le séchage est une étape importante lors de l'élaboration des membranes céramiques. Il a pour objectif l'élimination des eaux interstitielles (ou libres) et zéolithiques. Afin d'éviter des défauts sur les supports membranaires, le séchage des membranes crues s'effectue généralement en deux étapes. Le premier séchage s'effectue à l'air libre et donc à la température du laboratoire et le deuxième s'opère dans une étuve à une température supérieure ou égale à 100°C. Dans un environnement donné, le temps de séchage dépend de la nature des matériaux et du type de mélange effectué (mélange sec ou humide).

I.6.1.4. Cuisson et Frittage.

La cuisson est un processus trop souvent utilisé lors de la fabrication des produits céramiques, car c'est d'elle que vont dépendre certaines propriétés importantes du produit fini, telle que la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion, la stabilité dimensionnelle, la résistance à l'eau et aux produits chimiques, et la tenue au feu.

Le frittage peut être définie comme le passage d'une poudre ou d'un compact pulvérulent à un matériau compact sous l'action de la chaleur (traitement thermique) [68]. Lors de cette transformation, la pièce garde sa forme, son volume diminue généralement (Retrait à la cuisson) et il se forme des liaisons entre les grains. Sur le plan physico-chimique, on distingue trois types de frittage.

- Le frittage en phase solide, au cours duquel tous les constituants restent solides et la densification est produite par la soudure des grains. Cette densification peut être accélérée par ajout des additifs ne pouvant pas conduire à la formation d'une phase liquide [68].

- Le frittage en phase liquide fait appel à la réaction entre plusieurs constituants chimiques. Lors de cette transformation la quantité de liquide qui apparaît est juste suffisante pour permettre un réarrangement des particules et former les ponts liquides entre les grains [68].
- La vitrification qui correspond à l'apparition d'une phase vitreuse en quantité adéquate pour combler la porosité lors du traitement thermique. Les propriétés des céramiques obtenues sont conditionnées par la nature de la phase liquide qui forme les joints de grains au refroidissement [68].

Selon la composition chimique du matériau, l'on distingue le frittage non réactif et le frittage réactif. Le premier est un frittage au cours duquel la composition chimique du matériau est la même avant et après la cuisson. Tandis que lors du frittage réactif il se forme un ou plusieurs nouveaux composés chimiques.

Les céramiques poreuses sont généralement produites par frittage en phase solide. La densification des produits obtenus est fonction du type de matériaux utilisé et des additifs. Aujourd'hui les supports membranaires sont élaborés à une température maximale de 1250°C [69,70].

I.6.2. Élaboration des couches membranaires ou couches minces.

Il existe plusieurs méthodes d'élaboration des couches membranaires. Les procédés les plus courants sont le trempage-retrait ou dip-coating, l'enduction centrifuge ou spin-coating, le tape-casting et le slip-casting [11]. La procédure d'élaboration suit généralement les étapes suivantes :

- La préparation de la suspension, c'est l'étape du mélange du matériau en poudre avec un liant.
- Le façonnage, c'est la phase de dépôt de la couche mince.

- Le traitement thermique. Cette étape permet de lier la couche membranaire au support à travers le processus de frittage. C'est l'étape la plus importante lors de la préparation des membranes [11].

I.6.2.1. Préparation de la suspension.

Les suspensions diffèrent d'une membrane à l'autre. Les membranes organiques sont élaborées avec des suspensions préparées à base de matières organiques. Les membranes inorganiques sont issues des matériaux minéraux en majorité et de la matière organique qui joue le rôle de liant ou de plastifiant. Plusieurs travaux ont été réalisés dans le cadre de la production des membranes inorganiques. Par exemple :

➤ Khemakhem et al. (2007) ont élaboré une suspension à base de 1,5% en masse d'illite, 62, 5% d'hydroxyéthylcellulose (2% en masse de la solution aqueuse), 4% de polyéthylène glycol 300 et 32% de Dolapix CE 64 (0,1% en masse de la solution aqueuse) comme dispersant pour le dépôt par "slip casting" d'une membrane d'ultrafiltration [71].

➤ Bouzerara et al. (2012) ont élaboré une membrane de microfiltration par dépôt d'une couche mince d'une suspension constituée en masse de 10% de ZrO_2 , 30% de PVA (12% en masse de la solution aqueuse) et de H_2O (60%). Cette suspension a été déposée par "slip casting" pendant 2 à 5 minutes [66].

➤ Ben Ali et al. (2018) ont élaboré une membrane d'ultrafiltration par trempage retrait du support membranaire dans une suspension préparée à base d'argile activée par voie acide [12].

I.6.2.2. Revêtement par immersion d'une couche membranaire

Le revêtement par immersion ou trempage retrait ou dip-coating peut s'opérer avec différents types de suspensions. En effet, trois voies sont envisageables pour obtenir des

revêtements en associant un milieu liquide ou une suspension à la technique du dip-coating. La première consiste à utiliser un sol "simple" (Figure 7 – voie 1). Les revêtements alors obtenus sont plutôt minces (de l'ordre de la centaine de nanomètres). On peut également obtenir une suspension en incorporant de la poudre à un solvant (Figure 7 – voie 2). Dans ce cas, les revêtements obtenus sont plutôt épais (de 1 à 100 μm) selon la charge en poudre. Enfin, la méthode mixte, utilisant un sol chargé c'est-à-dire dans lequel la poudre a été incorporée, permet également d'obtenir des revêtements épais (Figure 7 – voie 3) [72].

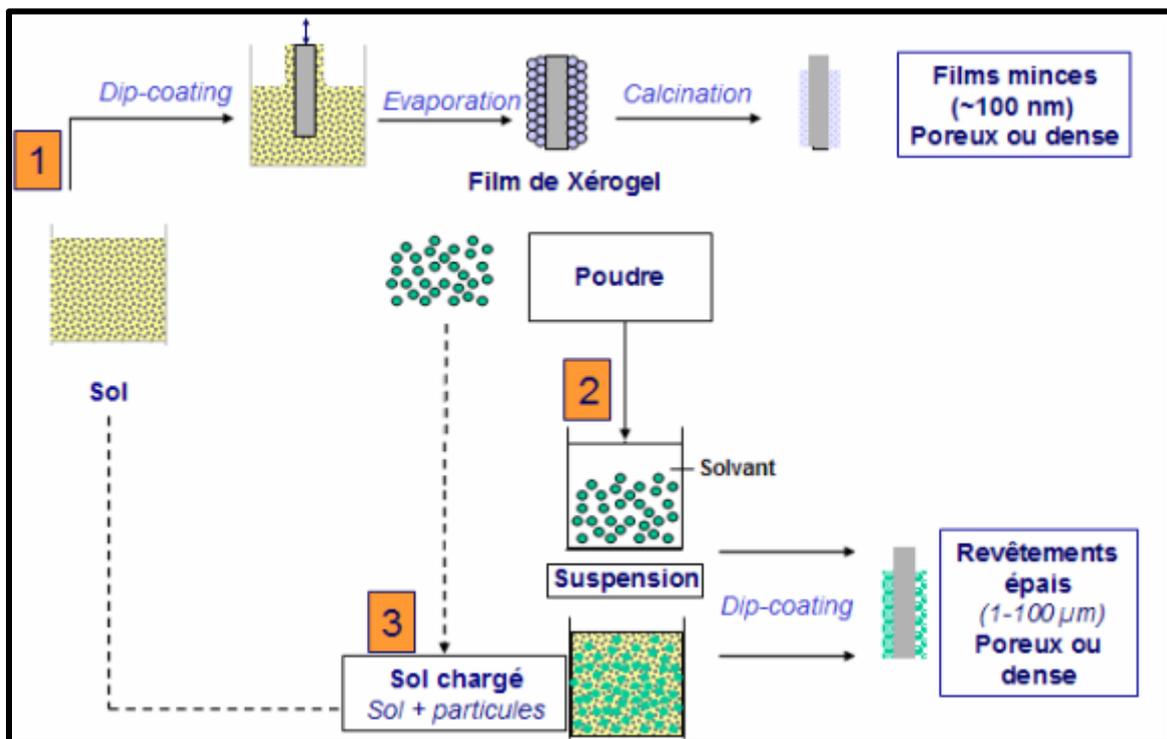


Figure 7. Différentes voies possibles pour obtenir un revêtement par immersion [72]

Le dépôt des couches minces par dip-coating s'effectue en trois phases (Figure 8) : l'immersion et le temps d'imprégnation, le drainage et l'évaporation [73].

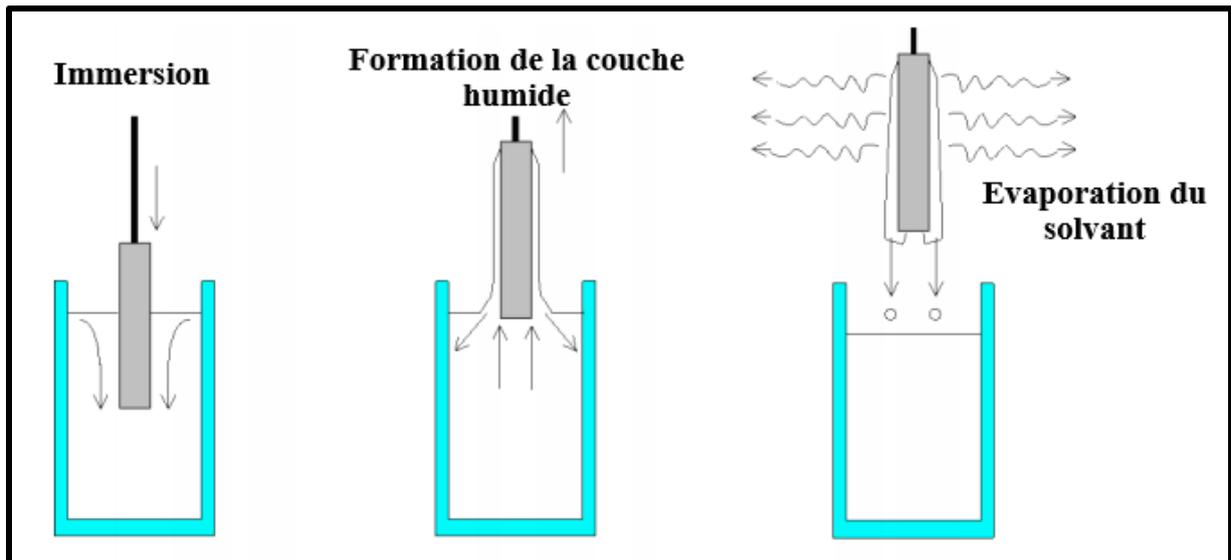


Figure 8. Étapes du revêtement par immersion [73]

L'épaisseur de la couche déposée est fonction des paramètres physicochimiques suivants :

- la viscosité.
- la force de gravité.
- la force résultante des tensions superficielles.
- la force d'inertie des couches frontières du liquide arrivant à la région de déposition.
- le gradient des tensions superficielles.
- la pression de disjonction ou de conjonction (importante pour des couches dont l'épaisseur est inférieure à un micron).

La vitesse de retrait du substrat est un paramètre important qui détermine l'épaisseur de la couche mince. Brinker (2013) [73] a étudié l'aspect physique (Figure 9) et la variation de l'épaisseur de la couche mince en fonction de la vitesse de retrait dans une suspension constituée de tétraéthylorthosilicate, méthyltriéthylorthosilicate et de bloc copolymère Pluronic® F 127 dans éthanol (FMSi-H-25) (Figure 9) déposée par dip-coating.

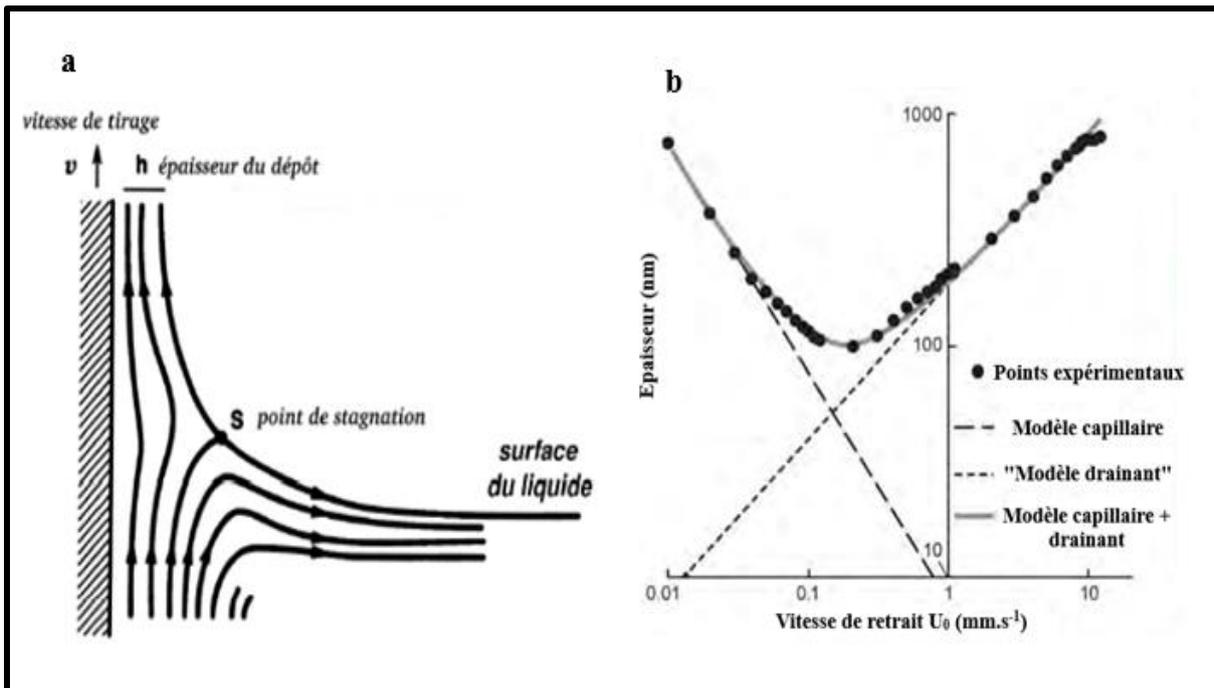


Figure 9. Caractéristiques de la couche membranaire (a) aspect physique du dépôt du film par dip-coating; (b) évolution de l'épaisseur finale en fonction de la vitesse de retrait [73]

I.6.2.3. Séchage et Cuisson

Le séchage est l'étape qui accélère l'évaporation du solvant et contribue à la stabilisation de la couche membranaire. Par la suite intervient la cuisson qui, par le mécanisme de frittage permet la création des liaisons entre le support membranaire et la fine couche déposée. Les processus de séchage et de cuisson sont les mêmes que ceux décrits aux paragraphes I.7.1.3 et I.7.1.4.

I.7. Caractérisation des membranes céramiques

I.7.1. Porosité

La porosité d'une membrane représente la somme des pores qu'elle contient. En effet, la porosité (P) est la fraction P du volume total de l'échantillon (ou de la membrane) qui est attribuée aux pores détectés selon la méthode choisie (Équation 2) [51].

$$P = \frac{V_{pores}}{V_{membrane}} \quad (2)$$

Lors de l'élaboration des membranes céramiques, la porosité mesurée est celle du support membranaire. Elle est mesurée avant le dépôt de la couche mince et généralement par la méthode d'Archimède. La porosité est par ailleurs influencée par le type de matériaux utilisé, la proportion d'agent porogène et la température de cuisson. Plusieurs travaux ont démontré que la porosité d'un support membranaire diminue lorsque la température de cuisson augmente [74].

I.7.2. Taille des pores

La taille des pores peut être mesurée en utilisant un porosimètre à mercure. La taille des pores des membranes est le seul facteur qui contrôle leur application [11]. Ainsi, en fonction de la taille des pores d'une membrane céramique, l'on distinguera à côté des membranes macro, méso et microporeuses, des membranes de microfiltration, d'ultrafiltration, de nanofiltration et d'osmose inverse. À l'exemple de la porosité, la taille des pores varie aussi avec la température de cuisson et le type de matériau utilisé. Les pores présents au sein d'une membrane céramique n'ont pas les mêmes tailles mais sont caractérisés par une distribution de taille [43]. La granulométrie des matériaux a un impact sur la distribution des tailles des pores. En général, la taille des pores diminue avec celle des particules des matériaux utilisés. Les pores sont par

ailleurs caractérisés par leur morphologie ou leur géométrie. En fonction de la géométrie des pores, l'on distingue les pores sphériques, tortueux et polygonaux (Figure 10).

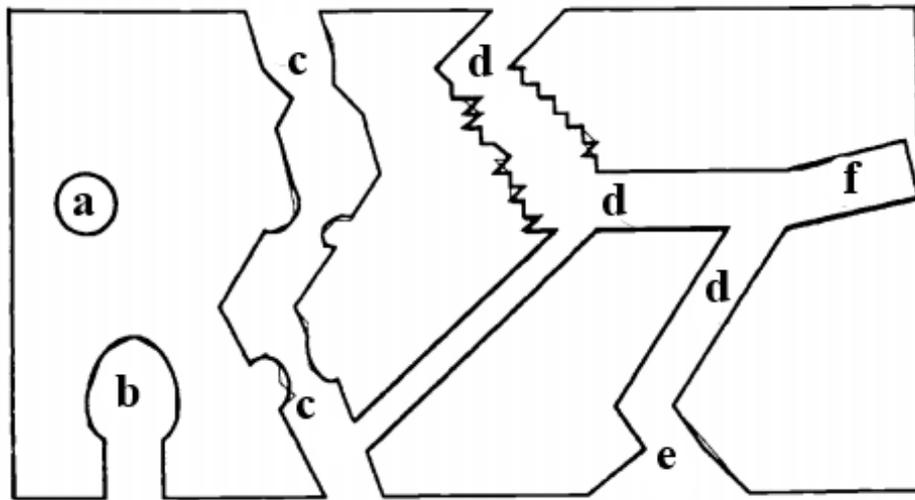


Figure 10. Schéma représentatif des types de pores dans les membranes poreuses. (a) pores isolés ; (b,f) pores avec impasse ; (c,d) pores tortueux et/ou rugueux ; (e) pores coniques [51]

I.7.3. Perméabilité hydraulique et flux de perméation

La perméabilité est une grandeur qui permet de déterminer l'aptitude de la membrane à laisser circuler le liquide à travers ses pores. Elle est contrôlée principalement par la taille des pores et l'épaisseur de la membrane. Toutefois cette grandeur n'est pas une caractéristique intrinsèque de la membrane car elle dépend aussi de la viscosité du fluide comme le montre l'équation 3.

$$L_p = \frac{J}{\Delta P} = \frac{1}{\eta \times R_h} \dots\dots\dots(3)$$

L_p : perméabilité hydraulique de la membrane ($L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2} \cdot bar^{-1}$ ou $m \cdot s^{-1} \cdot Pa^{-1}$),

ΔP : est la pression transmembranaire (Pa) ; elle est la force motrice qui permet le transfert à travers une membrane.

J : flux ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$),

η : viscosité du fluide (Pa.s),

Rh : résistance hydraulique de la membrane

Le flux de perméation J est le débit du filtrat par unité de surface de filtration membranaire [62], tel que montré dans l'équation 4 ci-après :

$$J = \frac{Q}{S} \dots\dots\dots(4)$$

Q : le débit de filtration ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$),

S : la surface géométrique de la membrane (m^2).

Le flux de perméation est réduit progressivement lors de la filtration. Cette réduction peut être due à l'adsorption de molécules ou macromolécules présentant une affinité chimique avec le matériau membranaire, à un blocage de pore mécanique par des particules dans la membrane, à la polarisation de concentration (accumulation de la matière réversible à la surface entraînant une contre pression osmotique) et à un dépôt irréversible de la matière à la surface de la membrane qui se traduit par une résistance hydraulique supplémentaire [75].

I.7.4. Sélectivité

La sélectivité est une caractéristique essentielle de la membrane. Elle permet de déterminer les composés d'un effluent ou d'une solution qui peuvent être retenus totalement ou partiellement par la membrane. Une membrane retient les particules selon leurs tailles et leurs charges [75]. L'influence de la taille naît de l'effet stérique dû à la structure « tamis » de la membrane. Cet effet peut permettre d'estimer le taux de rejet (R) des particules (Figure 11) par la loi de Ferry (Équation 5). Cette estimation se fait en considérant la vitesse d'écoulement du solvant et du soluté dans un pore de rayon r_s connu [75].

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_m} = (1 - (1 - \lambda)^2)^2 \dots\dots\dots(5)$$

C_p est la concentration des particules dans le perméat,

C_m est la concentration des particules dans la membrane,

λ est le rapport du rayon de soluté (r_s) sur le rayon du pore (r_p) ($\lambda = \frac{r_s}{r_p}$).

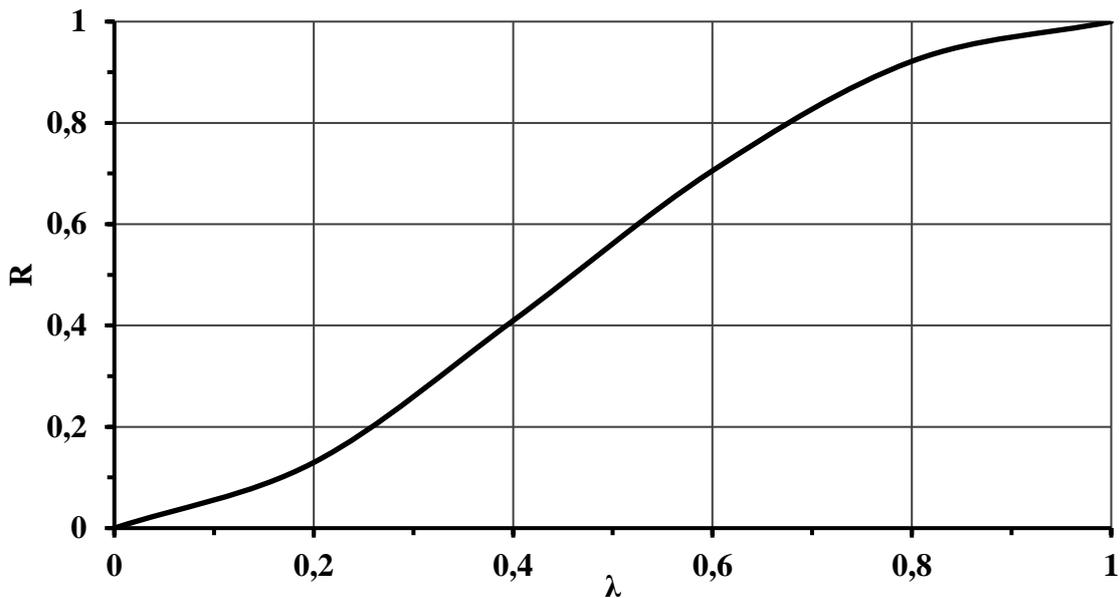


Figure 11. Évolution du taux de rejet (R) en fonction de λ [75]

La Figure 11 ci-dessus montre que certaines particules de taille inférieure à celle du pore restent bloquées à la surface de la membrane ou dans le pore pour conduire au phénomène de colmatage. En effet, il apparaît selon la loi de Ferry que le transfert des particules de taille 5 fois plus petite que celle du pore est réduit de 13% tandis que près de 40% de particules de taille 2 fois plus petite que celle du pore ne traverse pas la membrane. Ce phénomène de rétention est encore plus accentué par le fait qu'une membrane n'est pas constituée de pores uniformes et unidimensionnels, mais plutôt d'une distribution de taille de pores multiformes. Expérimentalement, le taux de rejet (R_{exp}) est défini par rapport à la concentration en solution

(Équation 6) et non par rapport à la concentration dans la membrane tel qu'indiqué à l'équation 5.

$$R_{\text{exp}} = 1 - \frac{C_p}{C_0} \dots\dots\dots(6)$$

C_0 est la concentration des particules en solution.

I.8. Procédés de séparation membranaire

I.8.1. Modes de filtration

La séparation membranaire d'un fluide peut s'effectuer soit par filtration tangentielle soit par filtration frontale. Ces deux modes de filtration diffèrent selon l'angle sous lequel le liquide entre en contact avec la surface de la membrane.

I.8.1.1. Filtration frontale

Lors de cette filtration, le montage est fait de telle sorte que le fluide arrive perpendiculairement à la surface de la membrane (Figure 12) [72]. Ce mode de filtration conduit à la formation d'une couche de soluté dont l'épaisseur augmente avec le volume de solution traité [76]. Le flux de perméation diminue progressivement lorsque ce mode de filtration est utilisé. La filtration frontale est donc une opération de filtration discontinue qui peut être utilisée pour la séparation d'un corps dilué hétérogène.

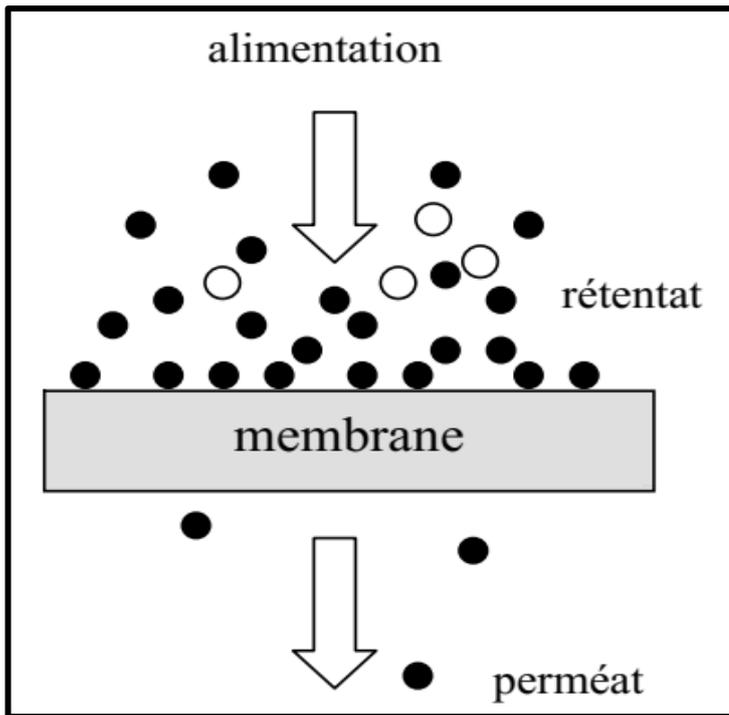


Figure 12. Schéma de la filtration frontale [72].

I.8.1.2. Filtration tangentielle

Le liquide d'alimentation circule parallèlement à la membrane (Figure 13) et la formation d'une couche de soluté est réduite [72]. Le flux de perméation n'est pas limité car le gâteau formé a une taille moins importante que celui formé lors de l'écoulement frontal [76]. On assiste donc à une filtration continue pouvant aussi être utile lors de la séparation des fluides hétérogènes.

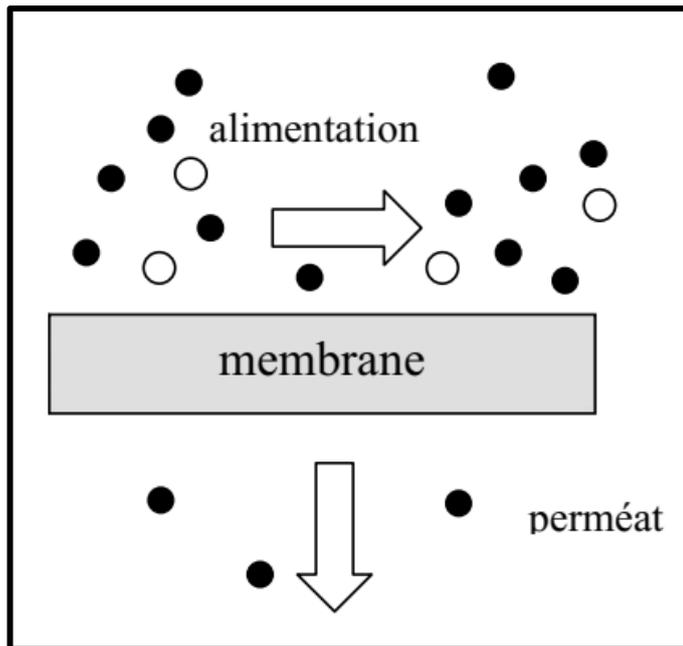


Figure 13. Schéma de la filtration tangentielle [72].

I.8.2. Différents procédés de filtration membranaires

La microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse sont des procédés de séparation en phase liquide par perméation à travers des membranes perméselectives sous l'action d'un gradient de pression. Une membrane perméselective est une barrière qui permet certains transferts de matière entre deux milieux qu'elle sépare et qui interdit d'autres ou, de façon moins restrictive, qui en favorise certains par rapport à d'autres [77]. Chaque procédé s'opère sur des membranes ayant des diamètres de pores convenables (Figure 14).

I.8.2.1. Microfiltration

Ce procédé permet la séparation solide-liquide à travers des membranes dont les diamètres des pores sont compris entre 0,1 et 10 μm [62,75]. Elle retient principalement les particules en suspensions et les bactéries (Figure 14). Toutefois, de façon indirecte la microfiltration permet aussi la rétention des colloïdes et certains ions par fixation de ces derniers

sur de grosses particules obtenues par complexation, précipitation ou floculation [77]. Quelques applications de la microfiltration sont résumées dans le Tableau IV ci-dessous.

Tableau IV. Quelques applications des membranes de microfiltration [77].

Industrie	Objectif d'application	Techniques concurrentes
Traitement de l'eau	Clarification/désinfection de l'eau	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Filtration ▪ Centrifugation
Production des boissons	Clarification d'huile, élimination de bactéries de jus de fermentation, clarification des boissons	
Biopharmaceutique	Concentration des cellules, séparation de biomasse, concentration d'effluents, concentration d'enzymes, purification / concentration de protéines	
Biomédical	Récupération du sérum du sang	

I.8.2.2. Ultrafiltration

Ce procédé s'opère avec des membranes mésoporeuses dont les diamètres des pores sont compris entre 0,001 et 0,1 μm [62,75]. L'ultrafiltration permet la rétention des polymères, protéines et des colloïdes (Figure 14). Ce procédé de filtration n'est pas efficace pour la rétention des sels dissous. Elle est utilisée entre autres pour l'élimination des macro-solutés présents dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique, industriel ou médical, la clarification de moût de fermentation pour l'extraction des produits actifs pharmaceutiques et pour la concentration des solutions macromoléculaires [77]. Le Tableau V regroupe quelques applications de l'ultrafiltration. Afin d'éviter les phénomènes de colmatage, l'on utilise parfois des membranes d'ultrafiltration pour effectuer des opérations de microfiltration. Par ailleurs, une membrane de microfiltration peut se comporter comme une membrane d'ultrafiltration ou de nanofiltration à la suite de la formation en cours de fonctionnement d'une couche de gel à porosité très fine.

Tableau V. Quelques applications des membranes d'ultrafiltration [77].

Industrie	Objectif d'application	Techniques concurrentes
Traitement de l'eau	Pré-traitement d'eau à stériliser	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Évaporation ▪ Distillation ▪ Échange d'ions ▪ Exclusion stérique ▪ Filtre rotatif ▪ Adsorption sur charbon actif
Production des boissons	Déminéralisation de jus sucrés, clarification de jus de fruit	
Production laitière	Séparation des protéines du lait	
Production sucrière	Décoloration du sucre de canne	
Production d'amidon	Traitement du lait d'Amidon	
Biopharmaceutique	Concentration / clarification / dépyrogénéation / dia-filtration / déminéralisation des protéines (fermentation, sang, plants, lait), vaccins, ADN, antibiotiques, concentration / déminéralisation des peptides	

I.8.2.3. Nanofiltration

Elle est utilisée pour la rétention des composés ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre (soit 10 Å) (Figure 14). Les membranes utilisées lors de ce procédé ont généralement des pores de diamètre inférieur à 0,001µm [62,75]. Les mécanismes de transfert lors de la nanofiltration sont intermédiaires entre ceux de l'ultrafiltration et ceux de l'osmose inverse. En général, les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates etc.) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 300 g/mol sont fortement retenus. Au contraire, les sels ionisés monovalent et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 300 g/mol ne sont pas retenus lors de ce procédé [77]. La nanofiltration est utilisée pour la déminéralisation sélective (adoucissement des eaux) et la concentration des composés organiques de faible masse molaire (antibiotiques).

I.8.2.4. Osmose inverse

L'osmose inverse utilise les membranes denses qui laissent passer les solvants (eau en général) et retient presque tous les solutés et les sels (Figure 14) [62,75]. Les membranes

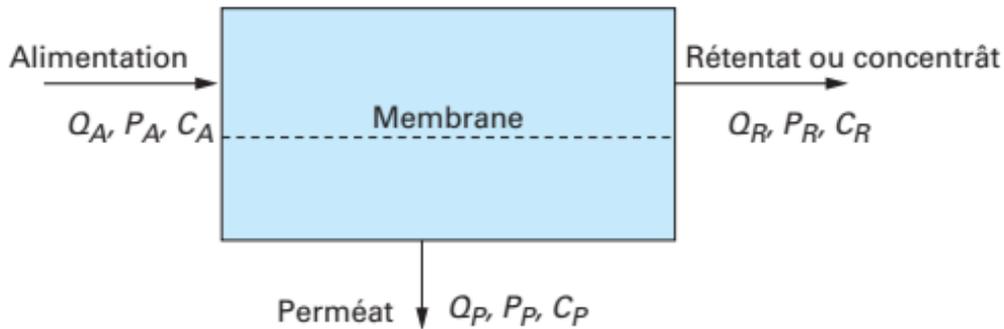


Figure 15. Schéma de principe d'un procédé de séparation membranaire [75].

Tableau VI. Principaux paramètres de fonctionnement d'un procédé de filtration [75].

Paramètre	Signification	Relation
Pression transmembranaire (PTM) $\equiv \Delta P$	Force agissante de l'opération caractérisée par la moyenne des pressions alimentation, P_A , et rétentat, P_R , à laquelle on soustrait la pression du compartiment perméat, P_P .	$\Delta P = \frac{P_A - P_R}{2} - P_P$ (7)
Flux de perméation $\equiv J$	Productivité du procédé définie par le débit de perméat (Q_P) divisé par l'aire membranaire (S) (densité de flux). Ce flux représente aussi la vitesse moyenne du fluide perpendiculairement à la surface de la membrane.	$J = \frac{Q_P}{S}$ (8)
Taux de rejet (ou taux de rétention) $\equiv T_r$	Sélectivité du procédé : un taux de rejet de 1 signifie que le soluté est parfaitement retenu par la membrane (concentration massique dans le perméat $C_P = 0$) alors qu'un taux de rejet de 0 correspond à un soluté non retenu, concentration identique dans le perméat C_P et le rétentat C_R ($C_P = C_R$).	$T_r = 1 - \frac{C_P}{C_A}$ (9)
Taux de conversion $\equiv Y$	Fraction du débit de liquide qui traverse la membrane.	$Y = \frac{Q_P}{Q_A}$ (10)

La pression transmembranaire est une force agissante qui détermine la productivité et la sélectivité du procédé. Sur le plan pratique ou technologique, il est possible de filtrer en fixant soit la pression, soit le flux de perméation. Le colmatage de la membrane engendre une baisse de flux dans le cas où la pression est fixée et une augmentation de pression si le flux de perméation est fixé [77].

I.9.1. Loi de Darcy.

La loi de Darcy est la relation de base de la description de l'écoulement dans un milieu poreux. Dans ce cas, les membranes utilisées peuvent être considérées comme des milieux poreux idéaux. Cette loi établit les conditions d'écoulement d'un liquide de viscosité μ à travers un milieu poreux et se traduit par une proportionnalité entre la densité du flux J et la différence de pression appliquée ΔP (équation 11) [63,75]. La viscosité μ utilisée dans cette loi est celle du liquide en écoulement dans le milieu poreux et non celle du perméat.

$$J = \frac{\Delta P}{\mu R_h} = L_P \frac{\Delta P}{\mu} \dots\dots\dots(11)$$

Avec L_P = coefficient de perméabilité de la membrane (m)

R_h = résistance hydraulique.

μ = viscosité du solvant qui traverse le filtre.

Selon la loi de Darcy, la détermination de la perméabilité suppose que l'on mesure des flux pour plusieurs valeurs de pression appliquée. Si une telle série de mesures se traduit graphiquement par une droite passant par l'origine, l'on peut déduire de sa pente la perméabilité [78]. Le non-respect des hypothèses de Darcy (J non proportionnel à ΔP) peut avoir pour origine :

- Le solvant de test de perméabilité peut contenir des particules ;
- La variation de la température du solvant en cours d'essai. En effet, la variation de la viscosité du solvant en fonction de la température provoque directement une variation du flux de filtration.
- La compression de la membrane due à la différence de pression.

I.9.2. La polarisation de concentration.

Lors de la filtration membranaire, le flux de perméat est aussi influencé par l'accumulation des solutés au voisinage de la surface de la membrane. Selon l'IUPAC, la polarisation de concentration est l'accumulation de soluté au voisinage de la surface de la membrane à une concentration plus élevée par rapport à celle du fluide le plus éloigné de la membrane [79]. Sous l'influence du gradient de pression transmembranaire, le soluté et le solvant sont entraînés par convection vers la membrane. Le soluté partiellement ou totalement retenu s'accumule progressivement à la surface de celle-ci créant donc une surconcentration à l'interface membrane / solution (C_i^0) qui va augmenter jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse entre le flux transféré à travers la membrane sous l'action du gradient de pression (J_s^{conv}) et le flux qui diffuse (J_s^{diff}) en sens inverse sous l'action du gradient de concentration de la couche limite vers la solution (figure 16) [48,77,80].

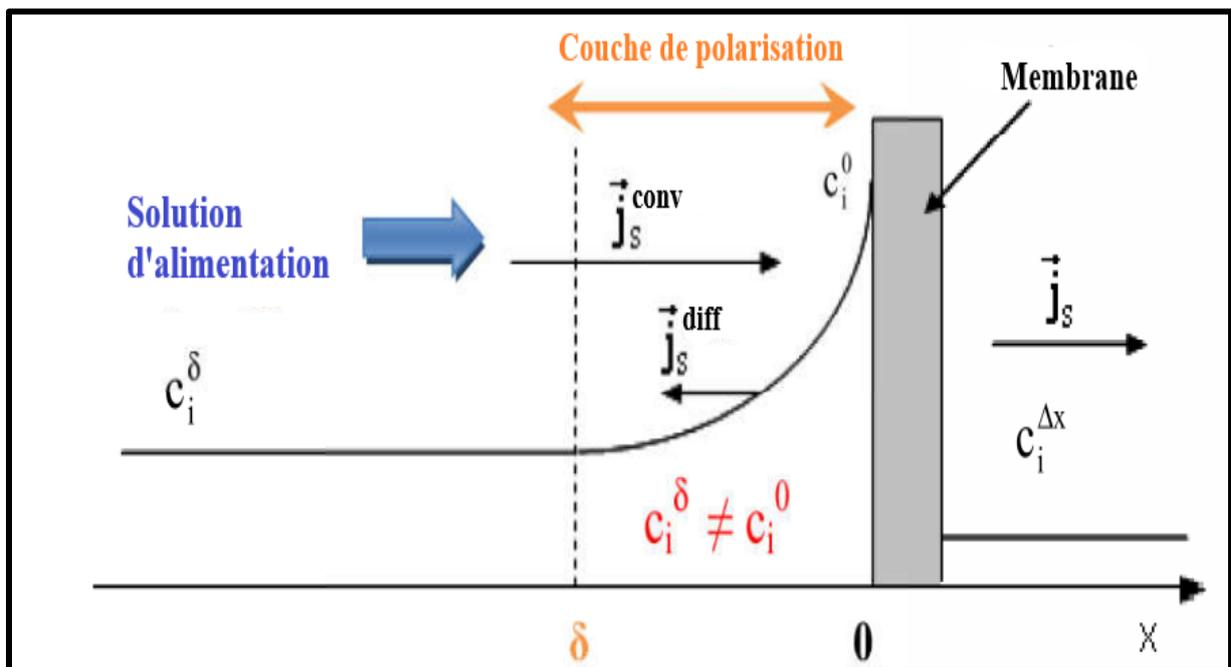


Figure 16. Modélisation du phénomène de polarisation de concentration [48,77,80]

C_i^δ est la concentration de la solution d'alimentation.

Dans un régime stationnaire, le flux de soluté transféré à travers la membrane peut s'écrire de la manière suivante :

$$J_s = J_v C_i(x) - D \frac{dC_i(x)}{dx} \dots\dots\dots(12)$$

x est la distance par rapport à la membrane ;

J_v ($m^3/(m^2.s)$) est le flux volumique du perméat ;

$C_i(x)$ (Kg/m^3) est la concentration du soluté dans la couche limite à la cote x ;

D (m^2/s) est le coefficient de diffusion du soluté à l'interface membrane/solution.

I.9.3. Le colmatage.

C'est un phénomène conduisant à une perte de performance d'une membrane par le dépôt de substances dissoutes ou en suspension sur ses surfaces externes, à l'entrée ou à l'intérieur des pores [44,81]. Le phénomène de colmatage est lié à la présence des solutés dans les fluides et à leur rétention. Il se distingue des autres phénomènes mécaniques (compression, fluage du polymère) ou chimiques (vieillessement chimique du matériau membranaire à la suite d'exposition à des phénomènes acidobasiques ou oxydantes et qui ne sont pas liées directement au transfert à travers la membrane) qui conduisent à une évolution des propriétés de la membrane [78]. Le colmatage d'une membrane peut être réversible ou irréversible [80]. Ce dernier est réversible lorsque les performances initiales de la membrane peuvent être récupérées soit après un simple rétro-lavage (à l'eau pure ou perméatée), soit par nettoyage chimique. Si après nettoyage le flux initial n'est pas récupéré, on parle de colmatage irréversible [44,80].

I.9.3.1. Mécanismes du colmatage.

Ces mécanismes demeurent complexes car le colmatage dépend des propriétés de la membrane (propriétés physicochimiques et morphologiques, porosité), des caractéristiques des

matières organiques naturelles (masse molaire, caractère aromatique et hydrophobe, charge etc.) et des conditions hydrodynamiques [44]. Les phénomènes qui gouvernent le mécanisme de colmatage sont l'adsorption, l'obstruction des pores, la formation d'une couche gel et le biofouling.

- L'adsorption est un phénomène de surface qui se traduit par le dépôt d'une monocouche de solutés sur les parties du matériau qui lui sont accessibles (surface externe des membranes ou l'intérieur des pores) [44,63,75]. Ce phénomène influence les propriétés de la membrane en fonction de la taille des particules adsorbées. L'adsorption des ions est peu gênante du point de vue de transfert de la matière ; mais elle peut modifier la charge apparente du matériau. L'adsorption des petites molécules ($M < 1 \text{ kg/mol}$) a généralement peu d'influence sur les propriétés des membranes. En effet les petites molécules ne modifient pas de manière significative la taille de pores et ne donnent pas la possibilité de réorganisation à la surface des matériaux [78]. Les particules de taille relativement élevées (100 nm et plus) sont faiblement adsorbées, du fait de leur faible diffusivité et de leur sensibilité aux forces de cisaillement [78]. L'adsorption des macromolécules est plus gênante pour la filtration car elles sont adsorbées en grande quantité. Cette grande adsorption est due au fait que les macromolécules sont relativement peu solubles, ont une diffusivité relativement élevée et une capacité à se déformer pour occuper plusieurs sites d'adsorption [78]. Le colmatage par adsorption est généralement considéré comme irréversible bien qu'un nettoyage chimique puisse s'avérer efficace dans certains cas [44].

- L'obstruction des pores ou colmatage en profondeur est un phénomène qui est généralement observé en ultrafiltration et en microfiltration et s'opère lorsque les diamètres des pores de la membrane et les diamètres des particules à retenir sont voisines [63,75]. Ces particules ont tendance à se bloquer à la surface, à l'entrée ou dans les pores, ce qui entraîne une obstruction totale ou partielle de ces derniers et par conséquent une augmentation de la

résistance hydraulique de la membrane (diminution de la perméabilité). Ce phénomène est plus lié aux propriétés individuelles des particules présentes dans les fluides et à leurs interactions avec le matériau membranaire [63,75].

- La formation de la couche de gel naît de l'accumulation des solutés à la surface de la membrane, conduisant à un changement d'état des solutions et une obstruction totale ou partielle des pores [44,63]. Ce phénomène est plus lié aux propriétés des différentes catégories des particules et solutés présents en phase concentrée dans le fluide. Le changement d'état des fluides inclut un phénomène particulièrement gênant pour l'osmose inverse car la formation d'une couche de gel entraîne une élévation de la concentration dans le milieu et rend complexe la physicochimie des eaux. Une fois leur limite de solubilité atteinte, les sels peuvent se cristalliser et former progressivement des dépôts très durs, très encrassants et difficiles à détecter. Ces dépôts peuvent perforer des membranes, boucher des canaux d'écoulement et par conséquent réduire la surface de membrane opérationnelle [78].

- Le biofouling est un colmatage dû à des micro-organismes tels que les bactéries, les microalgues et les champignons [63,75]. Ce colmatage peut s'opérer soit directement (développement d'un biofilm à la surface de la membrane ou sur des parois des modules), soit indirectement (par des métabolites produits par les micro-organismes). Le biofouling est plus fréquent en osmose inverse qu'en nanofiltration, ultrafiltration et microfiltration. Dans une unité de dessalement par osmose inverse, le biofouling concoure à la diminution du flux de transfert, l'augmentation de la perte de charge, l'entartrage par suite d'une augmentation localisée de la concentration de l'eau à traiter, l'attaque chimique éventuelle des métaux ou des membranes par des composés acides produits par les bactéries et un risque de contamination des eaux produites ou du rétentat en cas de réintroduction dans le milieu naturel [77].

I.9.3.2. Facteurs influençant le colmatage.

Les facteurs qui influencent le colmatage des membranes sont les caractéristiques physicochimiques des eaux, les caractéristiques des membranes et les conditions opératoires.

- Les caractéristiques physicochimiques des eaux qui interviennent en faveur ou non du colmatage sont le pH et la salinité de la solution à traiter. En présence des molécules chargées telles que les acides humiques, le flux et le colmatage irréversible dépend du pH. À pH acide, les répulsions électrostatiques sont plus faibles et le colmatage est plus fort [44]. Par ailleurs, la force ionique joue un rôle fondamental lors du colmatage des membranes. Lorsque cette dernière est élevée, la charge électrique de la membrane et celle de la macromolécule humique est réduite d'une manière significative, ce qui réduit la répulsion électrostatique entre les macromolécules. Cette situation facilite le dépôt d'une couche épaisse et compacte de matière organique naturelle sur la surface (formation d'un gâteau) et par conséquent, une augmentation de la résistance à l'écoulement [44].

- Les caractéristiques de la membrane qui interviennent dans le processus de colmatage sont la rugosité (ou topographie), le seuil de coupure et le caractère hydrophile ou hydrophobe. Le seuil de coupure indique la taille à partir de laquelle les particules sont retenues par le « media » filtrant [44]. Ainsi, la taille des pores est un paramètre non négligeable dans le phénomène de colmatage car les espèces colmatantes qui possèdent des tailles de pores plus larges que la taille des pores de la membrane provoquent un colmatage en surface et donc une augmentation de la résistance hydraulique.

- Les conditions opératoires ou hydrodynamiques de fonctionnement des unités membranaires en usine ou au laboratoire influencent sensiblement le colmatage [44]. L'augmentation de la température entraîne une diminution de la viscosité et par conséquent une augmentation du flux. La vitesse de circulation influence aussi le colmatage. Le colmatage est réduit lorsque la vitesse de circulation est élevée car les matières déposées tendent à se détacher

de la surface. Toutefois, le phénomène inverse peut être observé car à pression basse, les forces de cisaillement sont assez importantes pour minimiser le dépôt de toute particule à la surface membranaire. Lorsque la pression élevée, les particules migrent plus rapidement vers la surface que les forces de cisaillement ne les en éloignent, le colmatage devient donc plus important [44].

I.9.3.3. Les indices de colmatage.

Les indices de colmatage sont nombreux et sont utilisés pour estimer le pouvoir colmatant des eaux d'alimentation des membranes. Leur représentativité et leur fiabilité à prédire les risques de colmatage sur les installations de production d'eau potable restent discutables [44]. Les indices les plus utilisés sont :

La Modified Fouling Index (MFI). Cet indicateur rend compte uniquement du mécanisme de colmatage type gâteau. Le colmatage d'une membrane en filtration frontale où le gradient de pression est constant se produit en trois étapes (blocage des pores, formation d'un gâteau incompressible et formation d'un gâteau compressible) représentées sur la Figure 17 [44]. La phase correspondant à la formation du gâteau incompressible est la partie linéaire du graphe t/V en fonction de V . l'indicateur MFI est la pente de la partie linéaire du graphe et correspond donc au colmatage par formation d'un gâteau à la surface de la membrane [44].

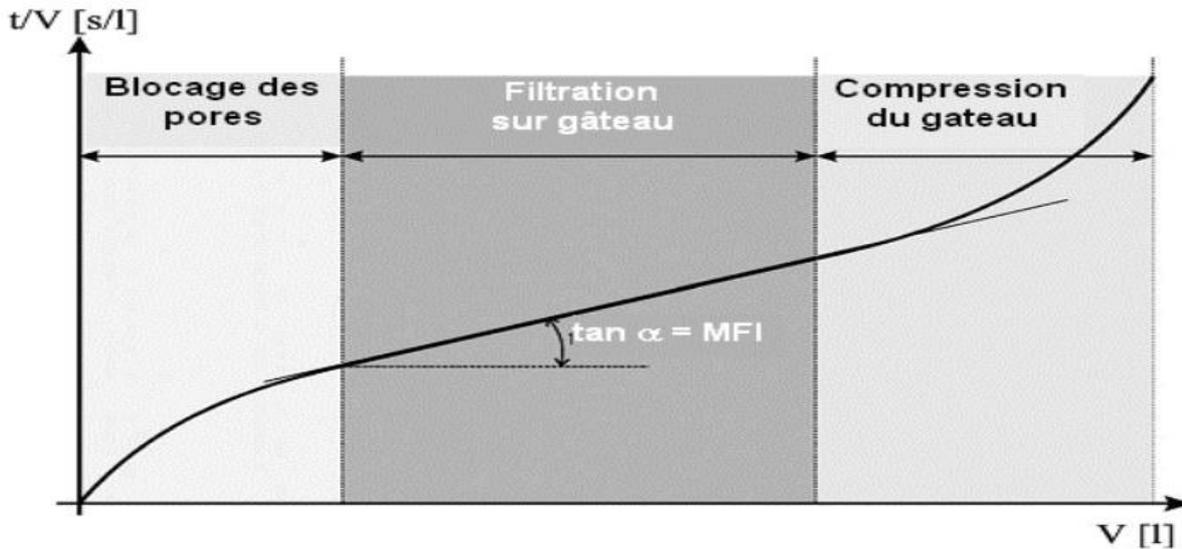


Figure 17. Exemple de courbe typique pour déterminer la MFI d'une eau [44].

La Standard Density Index (SDI) est un test de l'American Society for Testing and Materials (ASTM) qui a été adopté en 1995 (test D 4189-95). Cet indice fournit seulement une indication sur le colmatage d'origine particulaire et une mesure statique de la résistance à la filtration. Il renseigne très peu sur les mécanismes intervenant lors du colmatage et il n'existe pas de relation linéaire entre la SDI et la concentration en colloïdes de la solution. La SDI se calcule suivant l'équation 13 ci-après.

$$SDI = \frac{1 - \frac{t_1}{t_2}}{15} \times 100 \dots\dots\dots(13)$$

t_1 est le temps mis pour recueillir les 500 premiers mL ;

t_2 est le temps mis pour recueillir les 500 derniers mL.

Les valeurs de cet indice sont comprises entre 0 et 6,67.

La SDI a pour avantage sa détermination relativement facile et pour désavantage le fait qu'il ne tient pas compte des différentes phases de colmatage de la membrane. Ici, tout dépend de l'eau qui est testée et les mesures peuvent être faites en partie ou totalement avant la formation du gâteau, ce qui complique l'interprétation des résultats.

La Modified Fouling Index for Ultrafiltration (MFI-UF) est réalisée avec une membrane d'ultrafiltration, ce qui n'est pas le cas de la SDI et de la MFI. Cet indicateur permet de caractériser le pouvoir colmatant des eaux qui contiennent des colloïdes assez fins [44]. Les mécanismes de filtration pris en considération en MFI-UF sont les mêmes qu'en MFI.

D'autres indices existent ; mais sont moins utilisés ; il s'agit de la Filterability Index (FI), la Silting Index (SI), la Plugging Index (PI) et la Fouling Index (FI) [44].

I.9.3.4. Techniques de prévention du colmatage.

La stratégie générale de prévention du colmatage peut prendre les formes suivantes :

- préfiltration ;
- enlèvement plus poussé des particules et des colloïdes par un autre procédé membranaire ou par un traitement conventionnel ;
- ajustement de pH (acidification) pour déplacer les équilibres de solutés des sels susceptibles de précipiter (sel de fer, de manganèse, de calcium, de baryum...) ;
- ajout d'un agent antitartre pour empêcher le dépôt de sels à la surface des membranes ;
- coagulation de la Matière Organique Naturelle. En effet, l'effet colmatant des floes est, a priori, moins fort que celui des colloïdes ;
- enlèvement du fer (Fe^{2+}) qui pourrait précipiter.

L'autre stratégie de prévention du colmatage consiste à limiter l'accumulation des agents colmatants à la surface de la membrane. La réduction de la vitesse de filtration (ou vitesse de perméation) réduit les risques de colmatage et amène à opérer les systèmes membranaires à plus faible pression transmembranaire. Cela implique l'augmentation la surface de la membrane utilisée.

L'autre manière de limiter l'accumulation des agents colmatant à la surface de la membrane est d'augmenter le rétro-transport des agents colmatant vers le cœur de l'écoulement.

Le colmatage biologique peut être limité en faisant des désinfections régulières du système. Le choix des solutions désinfectantes est alors limité par la nature du matériau membranaire. Les stratégies de prévention du colmatage peuvent être combinées.

I.9.4. Techniques de nettoyage des membranes.

Le nettoyage est une action qui consiste à éliminer de la surface membranaire toute impureté visible ou invisible avec pour objectif de limiter le colmatage irréversible et donc prolonger la vie de la membrane [44]. Le nettoyage des membranes peut s'opérer par :

- rinçage ;
- rétro-lavage à l'air ou à l'eau ;
- nettoyage mécanique à l'aide d'une balle de mousse (uniquement pour les modules tubulaires et pour le colmatage dû à la matière organique naturelle des eaux de surface) ;
- nettoyage chimique. Cette technique demeure la solution de recours lorsque le colmatage est irréversible. Ici, le nettoyage acide (destiné à dissoudre les sels précipités) sont généralement menés en premier. Il est suivi du nettoyage alcalin destiné à hydrolyser les matières protéiques ou à saponifier les graisses. L'ajout d'eau de javel est efficace à pH alcalin (≥ 12) pour décolmater la membrane et aussi jouer son rôle de bactéricide. L'utilisation de nettoyages chimiques est indispensable, cependant elle doit être limitée pour de nombreuses raisons, notamment environnementales [44,63].

En effet, si l'utilisation de membranes permet souvent de réduire les volumes de solvants ainsi que la masse d'additifs ou d'intermédiaires de réaction, il faut considérer les solutions de

nettoyage comme des sous-produits dont le devenir doit être techniquement et économiquement pris en compte. Ces effluents sont en général chargés en matières organiques, des molécules à haute valeur ajoutée que certains envisagent de récupérer et de composantes des lessives de nettoyage. Sur les installations de taille importante, on peut envisager de recycler une partie de ces solutions, en particulier par le biais de systèmes à membranes auxiliaires [78].

I.10. Domaines d'applications des membranes céramiques.

Les applications des membranes céramiques sont nombreuses et ne font que croître. Bhave (1996) [48] présente quelques domaines d'applications des membranes céramiques. Les membranes sont utiles pour la séparation des gaz et des liquides.

Dans l'industrie de traitement des eaux, les membranes sont utilisées pour :

- ✓ la production des eaux destinées à la consommation humaine par microfiltration et l'élimination des bactéries dans les eaux ;
- ✓ le traitement des effluents issus des industries de production des textiles et du papier, la concentration des eaux usées du latex ;
- ✓ le traitement des déchets huileux et émulsions huile-eau.

Dans l'industrie alimentaire et biotechnologique, les applications des membranes céramiques sont nombreuses. On peut citer :

- ✓ la microfiltration du lait pour l'élimination des bactéries, la concentration du lait écrémé pasteurisé, concentration du lait acidifié pour produire du fromage à la crème frais ;
- ✓ la clarification du jus de pomme, de la purée de fraises et kiwis ;
- ✓ la concentration des protéines du lait de soja.

Chapitre II. Matériaux et méthodes expérimentales

II.1. Matériaux.

II.1.1. Kaolin.

L'argile kaolinitique utilisée, de couleur blanche (code Munsell 5Y8/1) provient du gisement de Mayouom, situé à 30 km au Nord de la ville de Foumban (Ouest-Cameroun) [82]. Elle provient de l'altération des veines intrusives magmatiques [83]. Elle est désignée par MY3 après enrichissement, et a été choisie pour l'élaboration des membranes céramiques à cause de sa teneur élevée en kaolinite et de la couleur blanche obtenue après cuisson à 1250°C [83]. La couleur de la membrane de filtration est très importante ; en effet elle joue un rôle psychologique chez l'utilisateur. La couleur blanche est la plus adaptée, car facilement assimilable à la propreté. L'enrichissement est réalisé en diminuant la quantité de quartz par tamisage humide à 125 μm , séchage à l'air libre pendant 15 jours et à l'étuve à 100°C pendant 48 heures. Après séchage, MY3 est broyée à l'aide d'un tourne-jarre pendant 30 minutes et tamisée intégralement à 125 μm (Figure 18).



Figure 18. Argile kaolinitique MY3.

II.1.2. Argile plastique.

L'argile KG est prélevée à Baïgom (village situé à 20 km de la ville de Foumbot, Ouest-Cameroun) dans la vallée du Mont Mbapit. Ce gisement couvre une surface d'au moins 10 ha.

L'argile est prélevée sur une profondeur comprise entre 1 m et 3 m. Après prélèvement, l'argile de couleur grise (code Munsell 10YR5/1) a été séchée au laboratoire pendant plusieurs jours avant d'être placée dans une étuve à 100°C pendant 48 heures. Après séchage, elle a été broyée à l'aide d'un tourne jarre pendant 30 minutes et tamisée intégralement à 125 µm (Figure 19). Le caractère plastique de KG (indice de plasticité = 39% [84]) est à l'origine de son utilisation comme liant et plastifiant lors de l'élaboration des supports céramiques. KG est aussi utilisée comme argile de base dans l'élaboration de la fine couche membranaire.

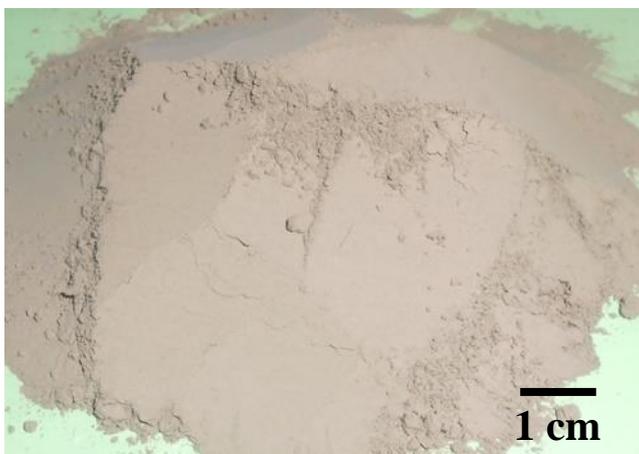


Figure 19. Argile KG.

II.1.3. Amidon de manioc.

L'amidon de manioc a été produit au laboratoire. Les tubercules de manioc utilisés comme matière première ont été récoltés à Matachom (village situé à 41 km au Nord-Est de la ville de Foumban, Ouest du Cameroun). L'usage de ces cultures à priori vivrières dans la production des membranes céramiques peut paraître inapproprié dans un contexte où les populations consomment ces produits en grande quantité. Le manioc en effet a plusieurs avantages (il résiste à la sécheresse, pousse sur des terres pauvres et est polyvalent) et quelques inconvénients (il est toxique à l'état brut car il contient des glucosides cyanogéniques transformé en cyanure d'hydrogène sous l'action de l'enzyme linamarase, il peut pourrir très vite après la récolte). La polyvalence du manioc empêche le pourrissage de ce dernier ; en effet,

il peut être transformé en farine désignée par **gari** (en Afrique), en couscous généralement appelé **fufu** (au Ghana, au Cameroun) ou **amala lafun** (au Nigeria) et en amidon, pour ne citer que ces usages. Ainsi, la production de l'amidon de manioc est une valorisation de ce dernier et non un gaspillage. Depuis plus de dix ans, la production des membranes céramiques par usage de l'amidon comme agent porogène attire de plus en plus l'attention à cause de la pureté chimique des membranes [85], leur bonne résistance mécanique, thermique et chimique.

L'amidon de manioc a été produit à partir des tubercules selon le procédé ci-après :

- récolte des tubercules de manioc (Figure 20a) ;
- épluchage et découpage des tubercules ;
- trempage des morceaux de tubercules de manioc épluchées dans l'eau du robinet pendant 3 jours afin de réduire la proportion d'acide (HCN) encore présent dans le tubercule ;
- lavage des morceaux de tubercules de manioc épluchées et séchage à l'air libre jusqu'à l'élimination maximale de l'eau ;
- broyage du manioc sec et obtention de la farine de manioc ;
- tamisage humide de la farine à 125 μm afin de rejeter les racines internes des tubercules ;
- fermentation du tamisat pendant 21 jours avec échange d'eau après 3 jours (Figure 20b) ;
- décantation et extraction de l'eau ;
- séchage de l'amidon dans une enceinte fermée afin d'éviter la contamination, puis séchage à l'étuve pendant 48h à 100°C ;
- broyage et tamisage intégral à 125 μm et obtention de l'amidon AM (Figure 20c) utilisé comme agent porogène pour l'élaboration des supports membranaires.

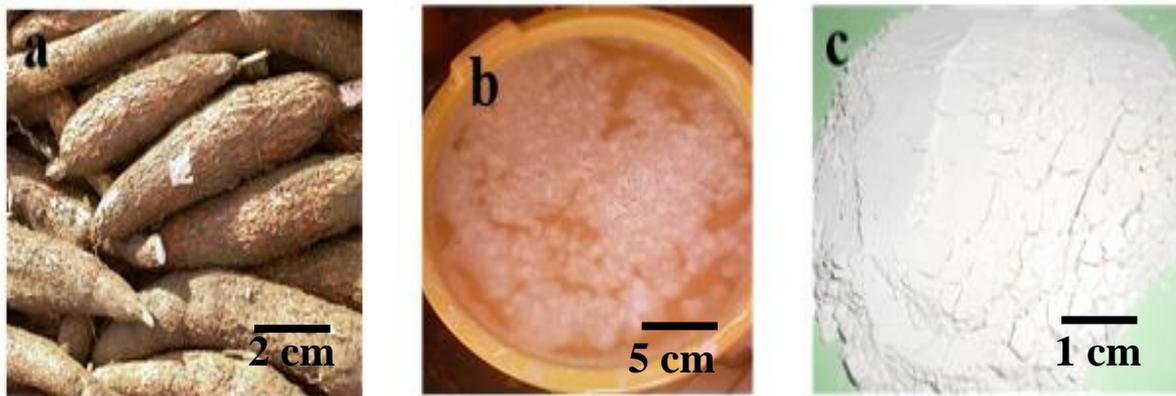


Figure 20. Préparation de l'amidon de manioc (a) tubercules de manioc, (b) Fermentation du tamisat, (c) amidon tamisé à 125 µm.

II.1.4. Cendre d'os de bovin.

Les os des bovins ont été collectés auprès des bouchers des villes de Yaoundé (plus précisément au marché Accacias) et de Foumban. Ils ont été découpés en des petits morceaux à l'aide d'une machette, puis nettoyés afin de retirer la chair qui s'y colle. Après séchage à température ambiante, les fragments d'os sont placés à l'étuve à 100°C pendant 48h. Les os séchés ont été traités thermiquement à 700°C pendant 2h avec une vitesse de montée en température de 5°C/min (Figure 21). Après cuisson à 700°C, les os sont broyés à l'aide d'un tourne jarre puis tamisés intégralement à 125 µm. La cendre d'os (OB) ainsi obtenu (Figure 22) est utilisée comme agent porogène dans la formulation des supports membranaires.

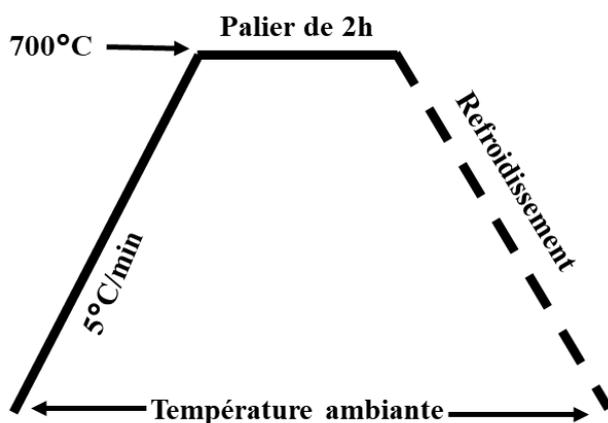


Figure 21. Programme de cuisson des os de bovin.

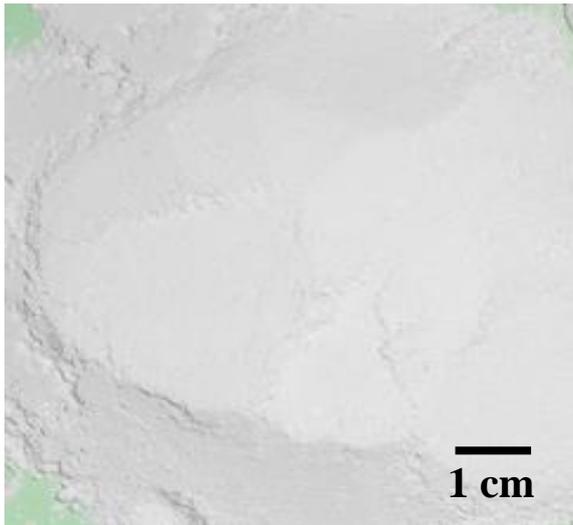


Figure 22. Cendre d'os de bovin broyée et tamisée à 125 μm .

II.2. Méthodes expérimentales

II.2.1. Caractérisation des matières premières

II.2.1.1. Distribution granulométrique

Les tailles de particules peuvent être mesurées par voie liquide ou par voie sèche par deux méthodes : diffraction laser et tamisage.

Le tamisage est classiquement utilisé pour retirer les fractions grossières du matériau de taille supérieure à 40 μm alors que la granulométrie par diffraction laser est appliquée surtout à des poudres de quelques micromètres. La morphologie des particules argileuses est difficile à caractériser : la surface, les contours, les dimensions sont souvent très irrégulières. Il est alors commode d'assimiler la particule à une sphère, appelée sphère équivalente, dont le diamètre serait identique à la plus grande longueur de la particule mesurée par l'appareil. Les dimensions équivalentes sont en réalité des dimensions fictives, relatives à la technique utilisée [86].

La granulométrie par diffraction laser est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules et un rayonnement incident. En effet, lorsqu'une particule sphérique est éclairée

par un faisceau de lumière monochromatique, la lumière peut être absorbée, diffusée ou transmise. Lorsque la taille des particules est nettement supérieure à la longueur d'onde (particules de taille supérieure à 0,5 – 1 μm), il apparaît un motif de diffraction sous forme de franges concentriques alternativement claires et sombres. L'intensité du rayonnement diffracté, mesurée en un point donné sur un détecteur, est fonction du rayon de la particule indépendamment de la position des particules et de leur mouvement. L'angle de diffraction est d'autant plus grand que les particules sont petites.

Dans le cadre de cette étude, les matériaux utilisés étant préalablement broyés et tamisés à 125 μm , la distribution des tailles des particules a été obtenue par granulométrie par diffraction laser en voie sèche. L'appareil utilisé est un granulomètre laser de marque Mastersizer 2000 de la société Malvern (IRCER, Université de Limoges). La gamme de mesure de cet appareil est comprise entre 0,2 μm et 2000 μm par voie sèche, et de 0,02 μm à 2000 μm par voie liquide. La longueur d'onde (λ) du rayonnement laser est de 633 nm et celle de la photodiode de 466 nm. Chaque mesure a été effectuée pendant une durée de 5 secondes, à la pression de 3 bars et un taux de vibration égal à 30%. Pour chaque matériau, l'on a effectué un cycle de deux mesures avec 2 s de délai entre les mesures. La détermination de la distribution granulométrique par voie sèche peut donner des tailles de particules supérieures à 125 μm , car la pression exercée peut être insuffisante pour désagréger certaines particules.

II.2.1.2. Analyses thermiques calorimétrique et gravimétrique

Ces analyses ont été effectuées à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER, Université de Limoges), à l'aide d'un appareil TGA/DSC 3⁺ de la société METTLER Toledo (Figure 23). Les mesures sont effectuées sur des poudres de masses variées placées dans des creusets en platine. Les échantillons ont subi une montée de température entre 20°C et 1200°C ou 1400°C (selon la nature de l'échantillon) à la vitesse de 5°C/min, sans palier et un refroidissement non contrôlé sous air sec. Un creuset en platine a été utilisé comme référence

afin de limiter la dérive de la ligne de base et le différentiel des propriétés thermiques. La correction des courbes ATG/CDB obtenues a été faite à l'aide des courbes issues des essais à blanc effectués avec les creusets vide en platine et dans les mêmes conditions expérimentales que les analyses ATG/CDB des échantillons.



Figure 23. Appareil TGA/DSC 3+

II.2.1.3. Dilatométrie : comportement des supports au frittage.

L'analyse dilatométrique des supports membranaires a été réalisée à l'IRCER (Université de Limoges), à l'aide d'un dilatomètre SETSYS Evolution TMA 3 (Figure 24). C'est un dilatomètre vertical qui a l'avantage de pouvoir effectuer des mesures volumétriques sur des poudres (l'échantillon doit au préalable être placé dans un creuset) et de mesurer les tractions sur des films. Cet appareil permet d'effectuer des mesures sur les cylindres de hauteur maximale 20 mm et de diamètre maximal 10 mm. Les mesures peuvent être effectuées entre la température ambiante et 2400°C en fonction du thermocouple de régulation utilisé. Dans le cadre de ce travail, l'analyse dilatométrique a été effectuée sur des cylindres de diamètre et longueur initiaux de 6 et 7 mm respectivement. Les matériaux MY3 et KG sont traités thermiquement à 1400°C avec une montée en température de 5°C/min (Figure 25a), tandis que

les supports membranaires améliorés sont soumis à une vitesse de montée en température de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ entre la température ambiante et 700°C , puis de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1150°C avec un palier de cuisson de 2h à 1150°C (Figure 25b) et un refroidissement du four à $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ jusqu'à la température ambiante. Cette analyse repose sur l'enregistrement des variations de la hauteur de l'échantillon en fonction de la température (elle est mesurée au plus près possible de l'échantillon à l'aide d'un thermocouple).

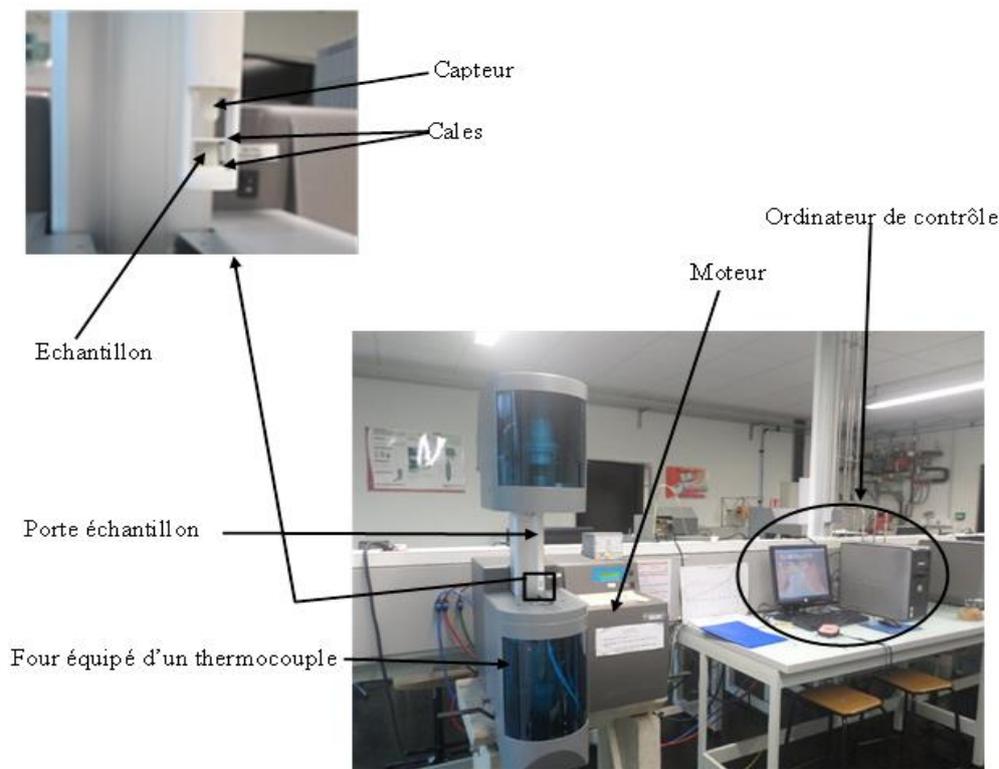


Figure 24. Dilatmètre vertical SETSYS Evolution TMA 3.

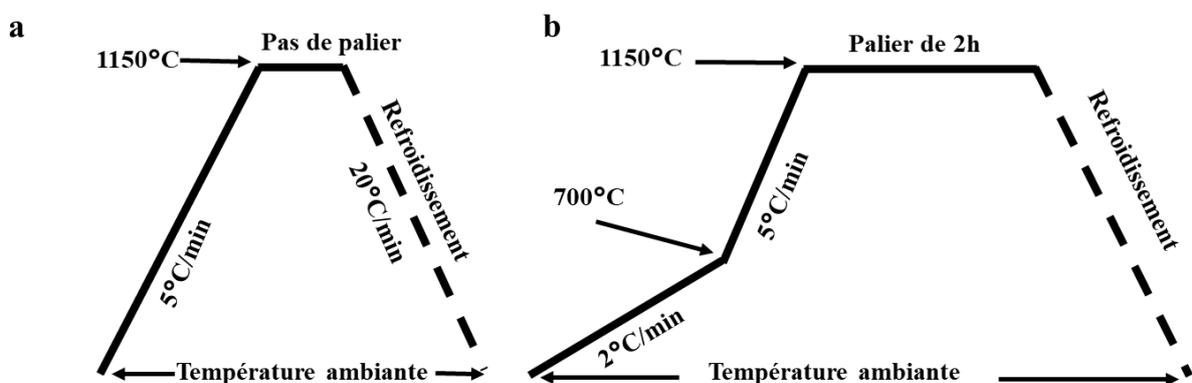


Figure 25. Programme de mesure de la dilation a) des matériaux MY3 et KG, b) des supports membranaires améliorés

II.2.1.4. Diffractométrie des rayons X

La diffractométrie des rayons X a été effectuée à l'Institut de Recherche sur les Céramiques (IRCER - Université de Limoges), à l'aide d'un appareil de marque Bruker AXS D8 Advance équipé d'un système Bragg-Brentano et d'un détecteur linéaire LYNXEYE XET. Il fonctionne avec un rayonnement monochromatique de la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($1,540598 \text{ \AA}$) sous une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. Le montage Bragg-Brentano est à focalisation approchée avec la distance échantillon-détecteur constante quel que soit l'angle θ . Par conséquent le lieu des points de focalisation est un cercle centré sur l'échantillon et passant par la source et le diamètre du cercle de focalisation est de ce fait différent pour chaque θ . Les cercles de focalisation passent par la source de rayonnement S et sont toujours tangents à l'échantillon, ce dernier doit donc tourner autour de son centre de tel sorte qu'il fasse toujours un angle θ avec le faisceau de rayon X. La diffraction maximale a lieu lorsqu'il y a interférence constructive des ondes cohérentes diffractés. Pour cela, les rayons diffractés par chaque particule de matériau (Figure 26) doivent être en phase. Ainsi la différence de marche (ABC) entre deux rayons doit être égale à un nombre entier de longueur d'onde, c'est la loi de Bragg. Elle se formule comme suit :

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

n = nombre entier représentant l'ordre de diffraction ;

λ = longueur d'onde en \AA ;

d = distance réticulaire en \AA ;

θ = angle de diffraction ou du rayon incident.

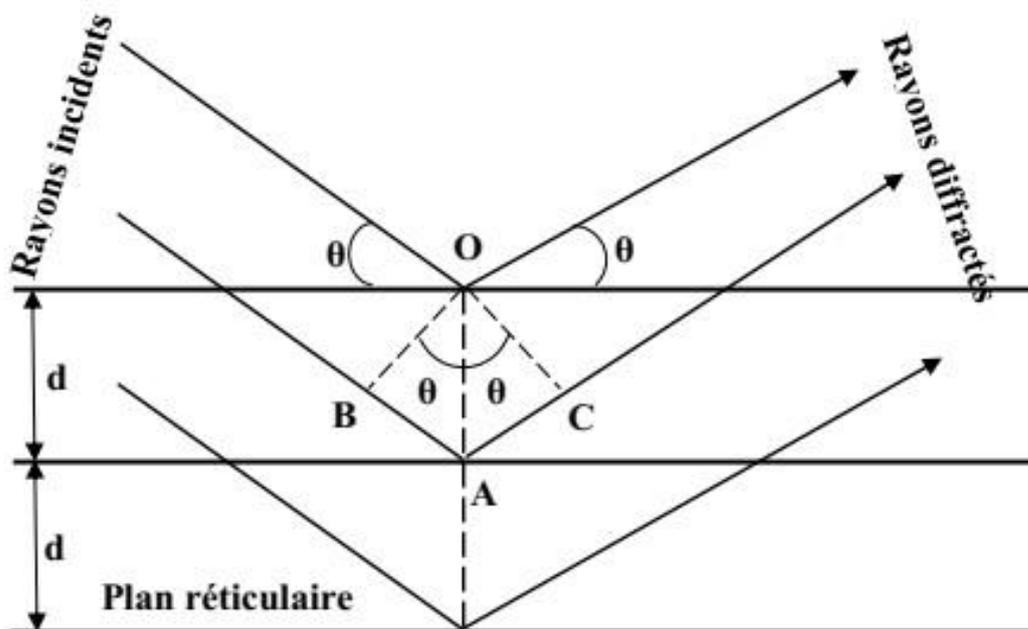


Figure 26. Conditions de diffraction des rayons X sur des plans réticulaires ($AB + BC = 2OA \sin\theta$)

Les analyses ont été effectuées dans un domaine angulaire compris entre 2° et 80° en fonction des échantillons, un pas de $0,02^\circ$ et un temps de pause de 0,9 seconde par pas. La géométrie du diffractomètre utilisé est de type θ - θ . Avec ce diffractomètre, la source de rayonnement et le détecteur se déplacent simultanément en sens inverse sur un cercle goniométrique à la même vitesse tandis que l'échantillon tourne autour d'un axe ϕ normal à la surface irradiée.

II.2.1.5. Spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier

Elle est effectuée au Centre d'Analyse et de Caractérisation (CAC) de l'Université Cadi Ayyad de Marrakech (Maroc). Le spectromètre utilisé est de marque Vertex 70. Il est équipé d'une source He-Ne de rayonnement infrarouge, d'un interféromètre, d'un détecteur et de l'électronique de calcul. La Figure 27 présente le schéma de principe de cet appareil. L'objectif de cette analyse est de pouvoir identifier les groupements fonctionnels qui constituent les

matériaux et les supports membranaires. La méthode utilisée met en œuvre du sel de potassium bromure (KBr) déshydraté. Pour la préparation de l'échantillon, 99 mg de KBr sont mélangés à 1 mg d'échantillon à analyser. Le mélange obtenu est broyé au moyen d'un mini mortier en agate et pressé à l'aide d'un moule à pastille et d'une presse manuelle. Sous l'effet de la pression, on obtient une pastille homogène et translucide sur laquelle on pourra directement effectuer l'analyse. La pastille est soumise à un rayonnement électromagnétique dans la gamme de nombre d'onde comprise entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} . Une source laser He-Ne émet un champ électromagnétique qui va interagir avec le moment dipolaire d'une entité moléculaire présent dans le matériau. La coïncidence de la fréquence de champ avec la fréquence de vibration d'un mode propre à la molécule crée une interaction qui engendre la vibration de certaines liaisons et l'absorption de l'onde excitatrice correspondante. La nature des liaisons, la masse des atomes concernés et l'environnement proche du groupement considéré sont des facteurs qui influencent la fréquence d'absorption du rayonnement [86]. Le rapport entre l'intensité I du rayonnement transmis par l'échantillon et l'intensité incidente I_0 donne la valeur de la transmittance T (Équation 14).

$$T = I/I_0 \dots\dots\dots(14)$$

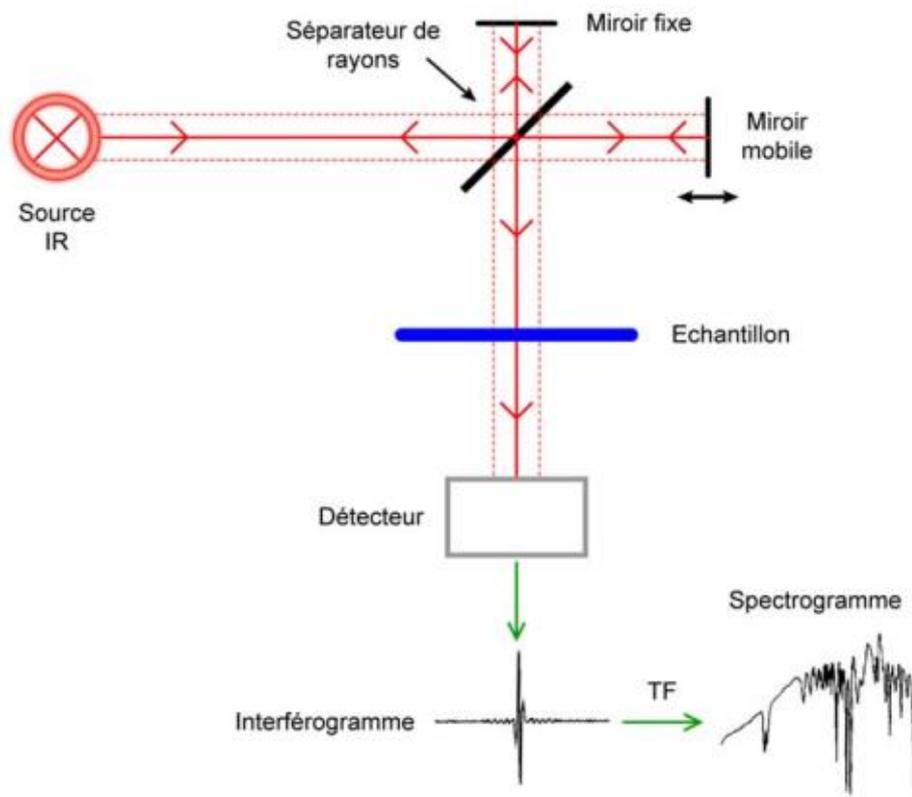


Figure 27. Schéma de principe de la spectrométrie IR [85]

II.2.1.6. Spectrométrie à fluorescence de rayons X

L'analyse chimique par spectrométrie à fluorescence de rayons X a été effectuée à l'IRCER à l'aide d'un spectromètre de marque ZETIUM PANalytical (Figure 28a). Cette analyse nécessite au préalable la préparation des perles. Une perle d'échantillon d'épaisseur 3,70 mm et de diamètre 41,30 mm environ est obtenue après fusion à 1060°C d'un mélange de matériau et de fondant (Figure 28b). La fusion s'est produite dans un four de marque LeNeo Claisse Fluxer (Figure 28c) et le fondant utilisé est le lithium borate. La pesée des masses du matériau et du fondant doit être précise et le mélange bien effectué. Pour $10,0000 \pm 0,0001$ g de fondant il faut peser $1,0000 \pm 0,0001$ g de matériau à analyser. Une fois le mélange effectué dans un creuset accompagné d'un moule en platine, l'ensemble est fondu dans le four après un

traitement thermique d'environ 30 minutes. La perle qui en sort peut-être directement utilisée pour l'analyse chimique par fluorescence des rayons X.

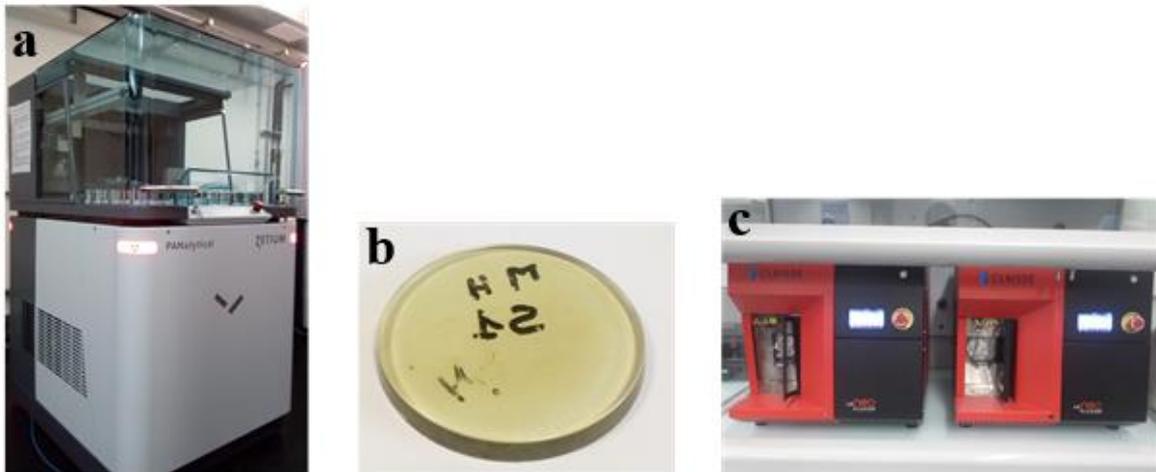


Figure 28. Matériels de fluorescence X ; (a) spectromètre à fluorescence X (Zetium Panalytical) ; (b) Perle en verre ; (c) four de marque LeNeo Claisse Fluxer.

II.2.1.7. Bilan minéralogique

Le bilan minéralogique est effectué afin de déterminer les proportions de minéraux présents dans les matériaux MY3, KG et OB. La méthode de calcul minéralogique utilisée prend en considération les données d'analyses qualitatives (DRX, FTIR et ATD/ATG) et les résultats d'analyses chimiques par fluorescence X. La relation mathématique utilisée pour la détermination de ces proportions minéralogiques est donnée par l'équation (15) [82].

$$T_a = \sum_{i=1}^n M_i P_i(a) \dots\dots\dots(15)$$

T_a : teneur (%) en élément « a » dans le matériau ;

M_i : teneur en minéral « i » dans le matériau contenant l'élément « a » ;

$P_i(a)$: proportion de l'élément « a » dans le minéral « i ».

II.2.2. Élaboration et caractérisation des supports membranaires

II.2.2.1. Façonnage des supports membranaires

Les membranes céramiques mises en œuvre dans ce travail sont de type isotrope. Ainsi, les supports membranaires élaborés doivent avoir des caractéristiques précises. Ces supports doivent :

- avoir des porosités comprises entre 25% et 45%,
- résister aux attaques chimiques (acide et basique),
- résister aux chocs mécaniques,
- faciliter la circulation des fluides à travers des pores.

La formulation des supports s'est effectuée en deux phases. La première phase a consisté en la formulation des supports d'essai. Sur la base des résultats de leur caractérisation, des supports membranaires ayant des bonnes propriétés technologiques (porosité et résistance mécanique) seront élaborés dans la deuxième phase. Le mélange des poudres a été fait par voie sèche. La masse d'eau introduite dans chaque formulation est égale à 20% de la masse totale du mélange sec. La mise en forme est effectuée à l'aide d'une presse hydraulique fonctionnant selon le principe de pressage uni-axial. La charge appliquée pour chaque support est de 12 MPa. La matrice ou le moule utilisé est un cylindre creux en acier inoxydable de diamètre intérieur de 80 mm ; la taille des supports qui y sont produits dépend de la quantité de poudre introduite.

Neuf formulations d'essai ont été mises en forme (Tableau VII). Les matériaux principaux utilisés sont l'argile kaolinitique MY3 et l'argile plastique KG qui joue un double rôle de plastifiant et liant. La formulation CM0 est utilisée comme référence car ne possédant aucun agent porogène. Les autres formulations possèdent comme agent porogène :

- (i) de l'amidon de manioc (CM1 avec 20% de AM et CM4 avec 30% de AM),
- (ii) de la cendre d'os de bovin (CM3 avec 20% de OB et CM8 avec 30% de OB),

(iii) un mélange des deux agents porogènes (CM2 avec 10% de AM et 10% de OB, CM5 avec 20% de AM et 10% de OB, CM6 avec 15% de AM et 15% de OB et CM7 avec 10% de AM et 20% de OB).

Tableau VII. Formulation des supports d'essai.

	MY3(%)	Supports d'essai		
		KG (%)	% agents porogènes	
			OB (%)	AM (%)
CM0	90	10	0	0
CM1	70	10	0	20
CM2	70	10	10	10
CM3	70	10	20	0
CM4	60	10	0	30
CM5	60	10	10	20
CM6	60	10	15	15
CM7	60	10	20	10
CM8	60	10	30	0
Supports améliorés				
SM0	80	20	0	0
SM1	75	20	0	5
SM2	55	20	25	0
SM3	50	20	20	10

Les supports améliorés élaborés lors de la deuxième phase sont au nombre de quatre. La porosité et la résistance à la flexion sont les principales propriétés qui ont permis d'établir les formulations de ces supports. La proportion d'argile plastique KG est passée de 10 à 20% afin d'augmenter la résistance mécanique des supports. Le support de référence SM0 est par conséquent constitué de 80% de MY3 et 20% de KG. Les différents supports élaborés dans cette phase sont décrits dans le Tableau VII.

II.2.2.2. Séchage et cuisson

Après le façonnage des différents supports, ils ont été séchés à la température ambiante pendant 15 jours puis portés à 105°C dans l'étuve pendant 24h. Un séchage lent a été choisi afin de limiter l'apparition des défauts tels que les fissures sur les supports.

Les supports ont ensuite été soumis à des cuissons dont les températures sont comprises entre 1000°C et 1150°C pendant 2h avec un pas de 50°C. La montée en température s'est opérée en deux phases (Figure 29). La première phase est comprise entre la température ambiante et 700°C (sans palier de cuisson) avec vitesse de chauffe égale à 2°C/min. Cette faible vitesse est utilisée afin de ne pas brusquer le dégagement de CO₂ issu de la combustion de l'amidon et de la matière organique apporté par les argiles MY3 et KG. Un dégagement rapide de CO₂ pourrait causer la fissuration des supports. La deuxième phase va de 700°C à la température de cuisson sollicitée (1000°C, 1050°C, 1100°C ou 1150°C) avec une vitesse de chauffe égale à 5°C/min. Les supports améliorés (Tableau VII) ont subi une cuisson à 1150°C avec le même programme de cuisson. La nomenclature présentée au Tableau VIII a été utilisée pour désigner les supports d'essai du tableau VII.

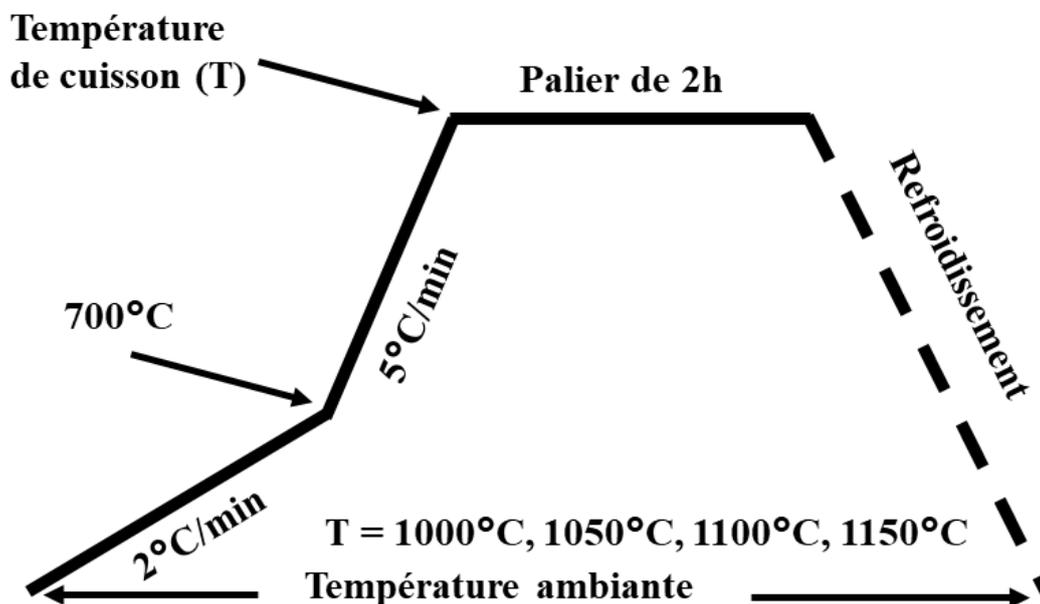


Figure 29. Programme de cuisson des supports membranaires

Tableau VIII. Désignation des supports d'essai en fonction des températures de cuisson

	CM0	CM1	CM2	CM3	CM4	CM5	CM6	CM7	CM8
1000°C	CM01	CM11	CM21	CM31	CM41	CM51	CM61	CM71	CM81
1050°C	CM02	CM12	CM22	CM32	CM42	CM52	CM62	CM72	CM82
1100°C	CM03	CM13	CM23	CM33	CM43	CM53	CM63	CM73	CM83
1150°C	CM04	CM14	CM24	CM34	CM44	CM54	CM64	CM74	CM84

II.2.2.3. Étude du comportement thermique et minéralogique

Les principes et matériels utilisés sont les mêmes que ceux décrits aux paragraphes II.2.1.2 ; II.2.1.3 ; II.2.1.4 ; II.2.1.5.

II.2.2.4. Microscopie Electronique à Balayage

Les observations microscopiques ont été effectuées à l'IRCER, à l'aide de deux microscopes électroniques à balayage, un appareil JEOL JSM-IT300 et un appareil FEI Quanta FEG 450 ESEM tous deux couplés à l'EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy). JEOL IT300 est équipé d'un détecteur à semi-conducteurs standards sur modèles LV (Low Vacuum ou vide faible) avec sensibilité élevée à faible tension ou taux de balayage rapide, il fonctionne sous vide poussé avec des tensions d'accélération comprise entre 0,3 kV et 15 kV, et un grandissement compris entre 5x et 300 000x. L'appareil FEI Quanta FEG 450 ESEM est équipé des détecteurs d'électrons secondaires Everhart-Thorney, des détecteurs d'électrons rétrodiffusés (BSD) de type scintillateur de la série Robinson 6 et BSD à basse et moyenne tension à semi-conducteurs, et des différents détecteurs d'électrons secondaires gazeux (GSED) de la LF (Large-Field) ; la tension accélératrice peut atteindre 30 kV et il fonctionne sous vide. L'observation microstructurale a été effectuée sur des échantillons sous forme massive avec des surfaces polies. Afin d'obtenir des bonnes observations, les échantillons ont été rendus conducteurs en les enrobant d'une fine couche d'argent sur la base et par métallisation à l'aide

d'une fine couche de platine sur la partie supérieure. Pour ces observations la tension de travail est comprise 2 kV et 15 kV. La fonction « Ruler » de JEOL JSM-IT300 et FEI Quanta FEG 450 ESEM est utilisée pour mesurer la taille des pores observés à la surface des supports et membranes. La taille moyenne des pores D (μm) est calculée à l'aide de l'équation (16).

$$D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n n_i \times d_i^2}{\sum_{i=1}^n n_i}} \dots\dots\dots(16)$$

d_i = diamètre du pore i ,

n_i = nombre de pores i détectés.

II.2.2.5. Retrait à la cuisson et perte de masse

Le retrait à la cuisson exprime la diminution de la taille de l'éprouvette après la cuisson. Dans le cadre de ce travail, c'est la variation du diamètre de l'échantillon qui mesurée. La formule suivante (Équation 17) a été utilisée pour le calcul du retrait à la cuisson :

$$R_l = (d_i - d_f) / d_i \dots\dots\dots(17)$$

R_l : retrait linéaire (%)

d_i : diamètre de l'éprouvette après le séchage (mm)

d_f : diamètre de l'éprouvette après la cuisson (mm)

La perte de masse est une mesure qui permet de déterminer la différence de masse de l'éprouvette après cuisson. Elle s'exprime en pourcentage et est calculée suivant la formule ci-dessous :

$$P_m = (m_i - m_f) / m_i \dots\dots\dots(18)$$

P_m : perte de masse (%)

m_i : masse de l'éprouvette après séchage à l'étuve (g)

m_f : masse de l'éprouvette après cuisson (g)

II.2.2.6. Porosité, absorption d'eau et masse volumique apparente

La méthode de la triple pesée basée sur le principe d'Archimède est utilisée pour déterminer la porosité ouverte, la masse volumique apparente et le taux d'absorption d'eau des supports membranaires. L'échantillon doit être préalablement bien séché à l'étuve avant le début de la mesure. Un échantillon humide augmentera la masse sèche et aura un impact sur le résultat. La procédure de mesure est la suivante :

- peser l'échantillon sec (M1),
- l'introduire dans un bécher situé dans un dessiccateur,
- fermer le dessiccateur, enclencher le vide à l'aide d'une pompe à vide et laisser le dessiccateur sous vide pendant au moins 30 minutes,
- ouvrir le robinet pour laisser couler le liquide jusqu'à l'immersion totale de l'échantillon. Dans ce cas l'eau distillée est utilisée comme liquide d'immersion,
- installer le système de pesée et procéder à la tare de la balance avec la nacelle vide dans l'eau distillée,
- placer l'échantillon sur la nacelle et complètement l'immergé dans le liquide ; relever la masse M2 de l'échantillon immergé,
- peser l'échantillon humide (M3) sur une balance normale. Afin de ne pas aspirer le liquide contenu dans les pores avant la pesée, il est conseillé d'éliminer le film d'eau de surface à l'aide d'un papier humide ou de ses mains.

Le calcul des différents paramètres se fait à l'aide des équations (19), (20) et (21) :

La porosité P_o ouverte a pour formule : $P_o = \frac{M3-M1}{M3-M2} \times 100$ (19)

La masse volumique apparente Mva est obtenue par l'équation : $Mv_a = L \times \frac{M1}{M3-M2}$ (20)

Où L est la masse volumique de l'eau ($L = 1000 \text{ kg/m}^3$ ou 1 g/cm^3).

L'absorption d'eau est calculée à travers la formule : $\mathbf{Abs} = \frac{M_3 - M_1}{M_1} \times 100 \dots\dots\dots (21)$

Pour chaque support membranaire, les mesures ont été effectuées sur 3 échantillons choisis au hasard. La moyenne des résultats est prise comme étant la valeur recherchée.

Porosité totale (P_t) désigne l'ensemble des pores que contient le support. C'est la somme des pores ouverts et des pores fermés. Elle est calculée en utilisant la masse volumique apparente et la masse volumique réelle (Équation 22).

$$P_t = 1 - \frac{M_{v_a}}{M_{v_r}} \dots\dots\dots(22)$$

II.2.2.7. Masse volumique du squelette solide

Le pycnomètre à hélium est utilisé pour la mesure de la masse volumique réelle (M_{vr}) ou du squelette solide des supports membranaires. Cette mesure s'est effectuée sur des supports broyés et séchés à 100°C pendant 24h. Lors de cette mesure, une masse sèche de l'échantillon est introduite dans une cellule et placée dans le pycnomètre. Le principe de la mesure consiste à injecter le gaz (hélium) à une pression donnée dans la cellule, puis à détendre ce gaz. Le volume réellement occupé par la poudre peut être déterminé et permettant ainsi le calcul de la masse volumique pycnométrique.

II.2.2.8. Mesure de la surface spécifique

Par définition, il est question de mesurer la surface totale par unité de masse du support membranaire accessible aux atomes et aux molécules. Cette mesure a pour objectif d'évaluer l'aptitude des membranes à faciliter la circulation des fluides à travers leurs structures. Une membrane ayant une surface spécifique faible constitue une barrière sélective très efficace. Le principe physique de cette mesure repose sur l'adsorption de gaz à basse température. Les surfaces spécifiques des différents supports élaborés ont été mesurées par adsorption d'azote

selon la théorie de BRUNAUER, EMMETT et TELLER (BET) et à l'aide de l'appareil Tristar II 3020 Surface Area and Porosity de Micromeritics (Figure 30). Les mesures ont été effectuées sur des échantillons massifs. Chaque mesure est précédée d'un dégazage de l'échantillon à 200°C pendant au moins 10h (obtention d'un vide stabilisé) ; ceci dans le but d'évacuer les molécules d'eau qui seraient adsorbées dans la structure poreuse de l'échantillon. Pendant l'analyse, l'on détermine la quantité d'azote adsorbée en effectuant la différence entre la quantité de gaz introduite au départ et celle restant à la fin. Cette mesure permet de déterminer la surface S (m^2) de l'échantillon occupé par le gaz, et par conséquent, de calculer la surface spécifique S_s de l'échantillon à travers l'équation 23 :

$$S_s(m^2/g) = \frac{S}{M} \dots\dots\dots(23)$$

M (g) est la masse de l'échantillon après dégazage.

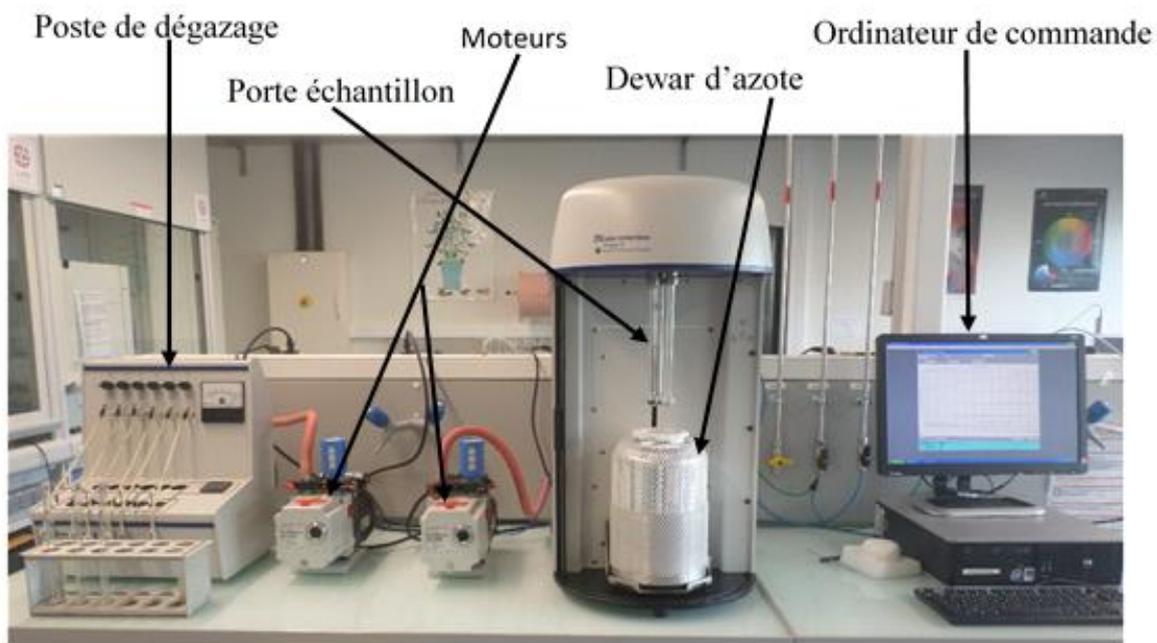


Figure 30. Appareil de mesure de la surface spécifique Tristar II 3020 de Micromeritics.

II.2.2.9. Résistance chimique ou test de corrosion chimique

La mesure de cette caractéristique a pour objectif d'observer le comportement des supports lorsqu'ils sont attaqués par un acide fort ou une base forte. Le test de la corrosion chimique est effectué en utilisant des solutions aqueuses d'acide sulfurique (0,02 M, pH = 1,68) et d'hydroxyde de sodium (0,17 M, pH = 13,24) à des températures comprises entre 100°C et 105°C. La mesure s'est effectuée pendant 3, 6, 9 et 12h [50, 87]. Les échantillons sont ensuite retirés et introduits dans de l'eau distillée et nettoyés à l'ultrason pendant 10 minutes, puis séchés à 105°C pendant 72h. Le degré de corrosion est caractérisé par la perte de masse P_m (%). Cette perte de masse est calculée en utilisant l'équation (24) :

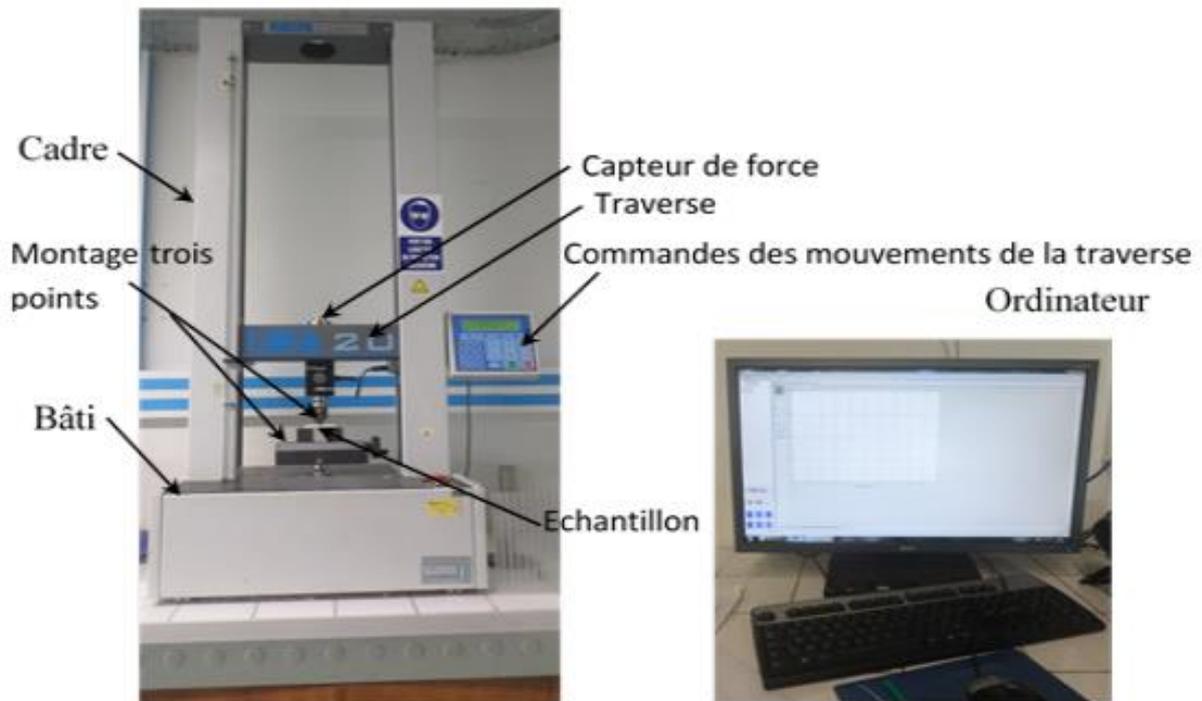
$$P_m = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots(24)$$

m_0 est la masse initiale de l'échantillon et m_1 la masse de l'échantillon après attaque chimique.

II.2.2.10. Résistance à la flexion

La technique utilisée pour cette analyse est la méthode de trois points fixe. Deux appareils ont été utilisés ; l'un est de marque INSTRON 3369 équipé du logiciel de traitement des données Instron Bluehill Lite (Faculté des sciences et techniques, Université Cadi Ayyad de Marrakech) et l'autre est de marque EZ 20 équipé d'un logiciel de traitement des données NEXYGEN Plus 3.0 (ENSIL-ENSCI, Université de Limoges). Les deux appareils ont les mêmes principes de fonctionnement et sont presque identiques (Figure 31). Les mesures sur les supports d'essai ont été effectuées à l'aide de l'appareil INSTRON 3369, tandis que celles des membranes isotropes ont été effectuées à l'aide de l'appareil de marque EZ 20. Pour chaque support d'essai analysé, la portée de l'échantillon est de 40 mm et la vitesse de déplacement de la charge est fixée à 1 mm/min. Les dimensions des échantillons étaient de l'ordre de 6 x 40 x

70 mm pour les supports d'essai et 10 x 10 x 50 mm pour les membranes isotropes. Pour chaque support membranaire, trois échantillons sont utilisés pour effectuer cette mesure. La résistance à la flexion a été choisie à cause de la faible épaisseur des membranes.



II.2.2.11. Conductivité thermique : méthode du fil chaud

La conductivité thermique des membranes est mesurée afin de déterminer leur aptitude à conduire ou à conserver la chaleur dans les régions tropicales. Les membranes à conductivité faible présentent moins de risque de brûlure chez l'utilisateur. La méthode du fil chaud est beaucoup utilisée pour caractériser thermiquement des liquides, moins fréquemment des solides. Cette méthode est basée sur l'échauffement d'un fil fin conducteur englobé dans le matériau testé dont l'évolution de température dans le temps $T(t)$ est analysée. L'échauffement se fait par effet joule avec l'application d'un courant électrique constant à travers le fil infini de

géométrie cylindrique et de rayon quasi nul (ligne), la variation de température ΔT du fil à un instant t par rapport à sa température initiale T_0 est donnée par la relation 25 [86].

$$\Delta T = \left(\frac{q}{4\pi\lambda} \right) \ln \left(\frac{4t\alpha}{r_0^2} \right) \dots\dots\dots(25)$$

q est le flux de chaleur linéique appliqué (W. m-1), λ et α respectivement la conductivité et la diffusivité thermique du milieu extérieur, t le temps de chauffe, r_0 le rayon du fil, et $C = \exp(\gamma)$ avec γ la constante d'Euler ($\gamma = 0,5772$).

Cette équation reste valable pour un matériau homogène isotrope uniquement pendant un temps d'expérience limité durant lequel le flux thermique n'est pas arrivé aux limites géométriques de l'échantillon et où les effets de convection sont négligés. Entre autres, sur le temps t d'expérience, la condition $\left(\frac{t\alpha}{r_0^2} \right) \gg 1$ est nécessaire. Enfin la résistance de contact doit être bonne pour permettre un transfert de la chaleur vers le milieu.

Les mesures de la conductivité thermique des supports membranaires élaborés dans le cadre de ce travail s'est effectuée avant et après la cuisson à 1150°C. Le montage est fait en plaçant la cellule de mesure en sandwich entre deux supports cylindriques, et en serrant grâce à un étai (Figure 32). La cellule utilisée est une sonde en Kapton de rayon 3,189 mm, l'acquisition s'est effectuée pendant 20 s et 200 points ont été enregistrés au cours de la mesure. Les supports cylindriques utilisés ici doivent avoir un rayon et une hauteur supérieurs au double de celui de la sonde. Ces mesures ont été effectuées à l'IRCER (Université de Limoges).

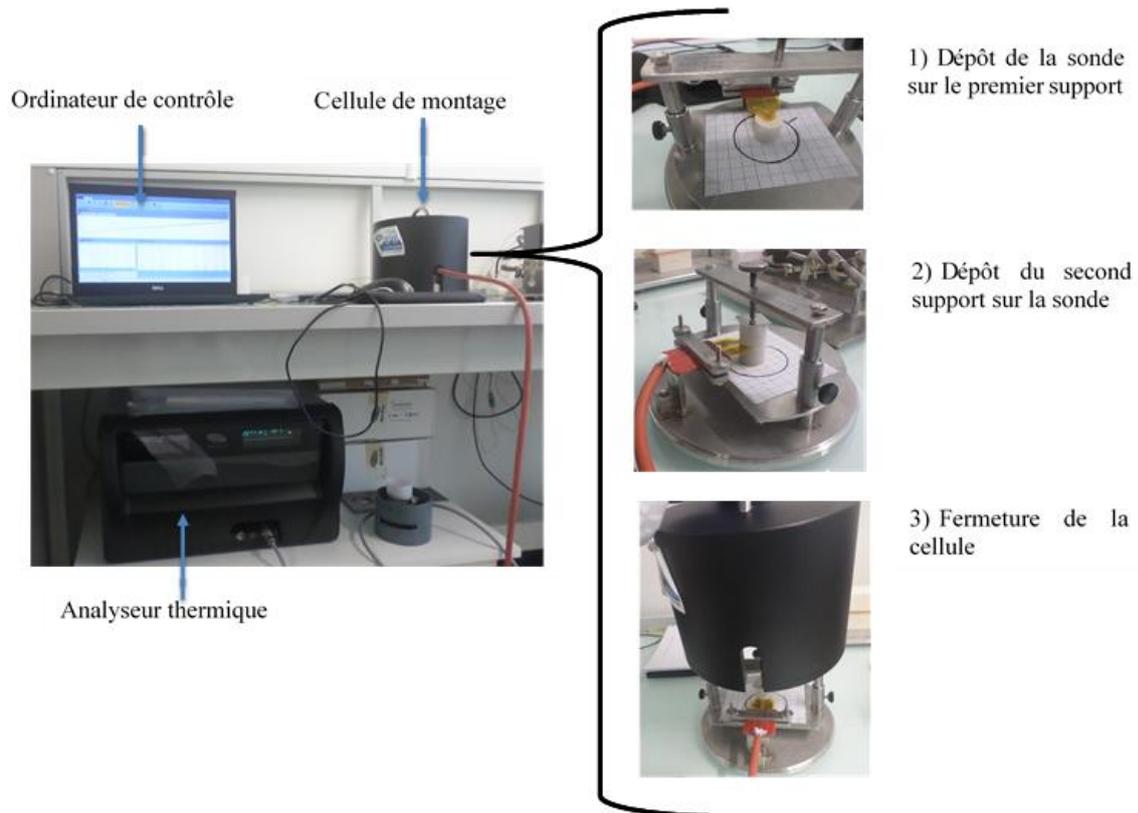


Figure 32. Appareil de mesure de la conductivité thermique.

Chapitre III. Résultats et discussion

III.1. Caractéristiques des matières premières.

III.1.1. Composition chimique des matériaux

❖ Cas de l'argile MY3

La composition chimique de MY3 (Tableau IX) obtenu par fluorescence X montre qu'il est constitué essentiellement de SiO_2 (48,52%) et Al_2O_3 (32,24%). Les oxydes mineurs sont Fe_2O_3 (1,51%) TiO_2 (2,36%), K_2O (1,16%), MgO (0,28%) et P_2O_5 (0,19%). Le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ vaut 2,56 ; ce qui prouve que le minéral de base est la kaolinite (car $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 2$). La présence de l'oxyde de potassium ($\text{K}_2\text{O} = 1,16\%$) montre que l'illite, les micas ou les minéraux feldspathiques feraient probablement parties des minéraux constituant le matériau MY3. Le fer qui est un constituant du réseau des minéraux argileux peut aussi être présent sous forme d'hydroxydes et/ou d'oxydes [88].

Tableau IX. Composition chimique de MY3 (PF = Perte au feu à 1050°C).

Oxydes	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	Fe_2O_3	K_2O	MgO	P_2O_5	CaO	PF	Total
% masse	48,52	32,24	2,36	1,51	1,16	0,28	0,19	0,05	13,51	99,82

❖ Cas de l'argile KG

La composition chimique de KG (Tableau X) montre qu'il est constitué en majorité de SiO_2 (59,48%) et de Al_2O_3 (22,26%). Les autres oxydes présents dans le matériau mais en faible teneur sont le Fe_2O_3 (3,40%), le TiO_2 (1,91%), le K_2O (0,68%), le MgO (0,53%), le CaO (0,42%), le Na_2O (0,14%) et le P_2O_5 (0,11%). La valeur élevée de la teneur en SiO_2 ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 2,67$) indiquerait la présence en quantité notable du quartz dans le matériau KG. Par ailleurs, le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 4,54$; donc la kaolinite est le minéral de base de ce matériau.

Tableau X. Composition chimique de KG (PF = Perte au feu à 1050°C).

Oxydes	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	MgO	K_2O	CaO	P_2O_5	PF	Total
% masse	59,48	22,26	3,44	1,56	0,38	0,33	0,15	0,07	12,23	99,99

❖ Cas de l'amidon de manioc AM

La spectrométrie à fluorescence X de AM (Tableau XI) est marquée par une perte au feu de 99,92% de sa masse ; ce qui est dû au caractère organique de ce matériau. La perte au feu étant mesurée à 1050°C, l'amidon de manioc s'est donc consommé intégralement lors du traitement thermique des supports membranaires.

Tableau XI. Composition chimique de AM (PF = Perte au feu à 1050°C).

Oxydes	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	NiO	PF	Total
% en masse	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	99,92	100

❖ Cas de la cendre d'os de bovin OB

La détermination de la composition chimique de OB par fluorescence X (Tableau XII) montre que la cendre d'os de bovin est essentiellement constituée de CaO (54,65%) et P₂O₅ (40,24%). Les oxydes mineurs importants sont Na₂O (1,29%) et MgO (0,98%).

Tableau XII. Composition chimique de OB (PF = Perte au feu à 1050°C).

Oxydes	CaO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	MgO	SiO ₂	SO ₃	K ₂ O	Al ₂ O ₃	SrO	ZnO	PF	Total
% en masse	54,65	40,24	1,29	0,98	0,14	0,13	0,13	0,09	0,09	0,02	2,06	99,99

III.1.2. Composition minéralogique qualitative

III.1.2.1. Composition minéralogique qualitative par DRX

❖ Cas de l'argile MY3

L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X montre que MY3 (Figure 33) est constituée de :

- Kaolinite, $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$. Les trois principales raies de ce minéral sont 7,18 Å ; 3,58 Å et 2,34 Å (ASTM 05-0143).
- Quartz, SiO_2 . Les raies principales sont 3,34 Å ; 4,25 Å et 1,82 Å (ASTM 05-0490).
- Goethite, $\text{FeO}(\text{OH})$. Les raies principales sont 4,16 Å ; 2,45 Å et 2,69 Å (ASTM 81-0464).
- Illite, $(\text{K}_{1,3}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{Al}_{1,7}\text{Mg}_{0,3}(\text{OH})_2)$. Les trois principales raies de ce minéral sont 10,18 Å ; 4,46 Å et 2,56 Å (ASTM 31-0968).
- Anatase (TiO_2). Les raies principales sont 3,58 Å ; 1,97 Å et 2,39 Å (ASTM 11-0664).

La kaolinite présente des raies principales de grandes intensités par rapport aux autres minéraux à l'exception du quartz qui a la raie principale la plus intense. Il est probable que la forte intensité de la raie principale du quartz soit due au fait que l'illite diffracte sur la même raie, ou à la bonne cristallinité du quartz. De cette hypothèse, il pourrait en découler que la kaolinite est le minéral de base du matériau MY3, ce qui est en accord avec la valeur du rapport moléculaire ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) obtenue précédemment.

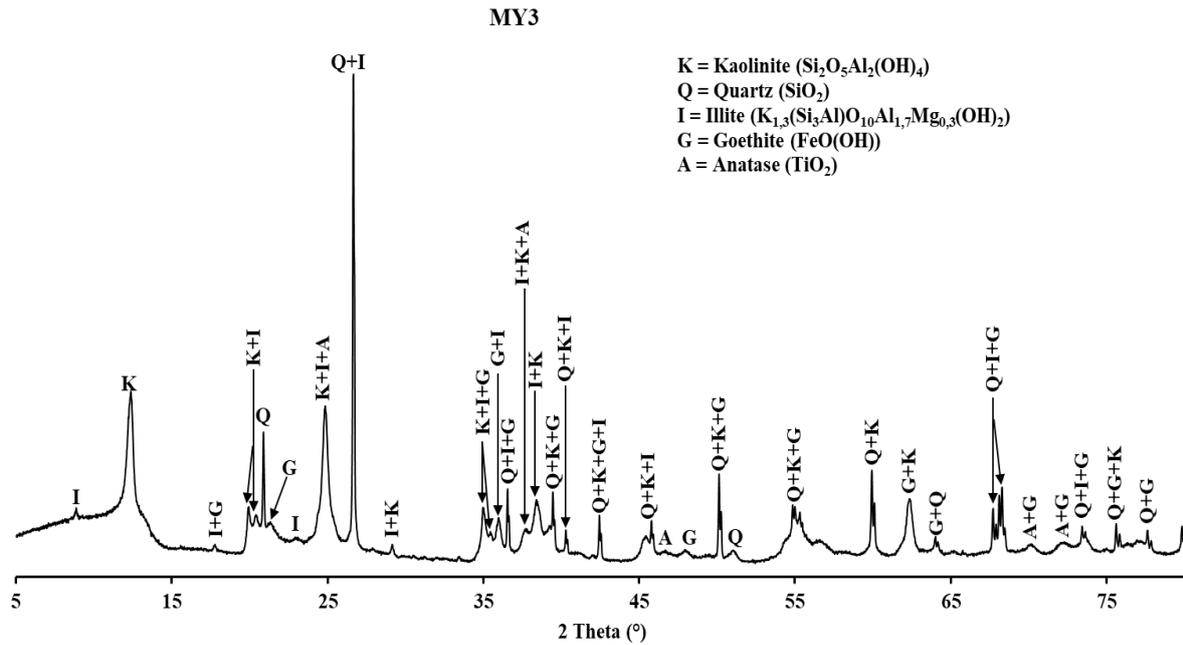


Figure 33. Diffractogramme des rayons X sur poudre de l'argile MY3

❖ Cas de l'argile KG

La diffractogramme des rayons X (Figure 34) montre que KG est constitué de :

- Quartz β , SiO_2 . Les principales raies de ce minéral sont 3,34 Å ; 4,25 Å et 1,82 Å (ASTM 87-0703).
- Kaolinite, $\text{Al}_2\text{O}_5\text{Si}_2(\text{OH})_4$. Les trois principales raies sont 7,31 Å ; 3,58 Å et 2,35 Å (ASTM 05-0143).
- Montmorillonite, $(\text{Ca},\text{Na})_{0,3}\text{Al}_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Les raies principales sont obtenues à 14,26 Å ; 4,47 Å et 2,49 Å (ASTM 60-0318).
- Anatase, TiO_2 . Les raies principales correspondantes sont 3,52 Å ; 1,89 Å et 2,38 Å (ASTM 21-1272).

La plasticité de ce matériau est due à la présence de la montmorillonite. Les pics les plus intenses sont celles du quartz ; ce qui est en accord avec la teneur élevée en SiO_2 obtenue par fluorescence X.

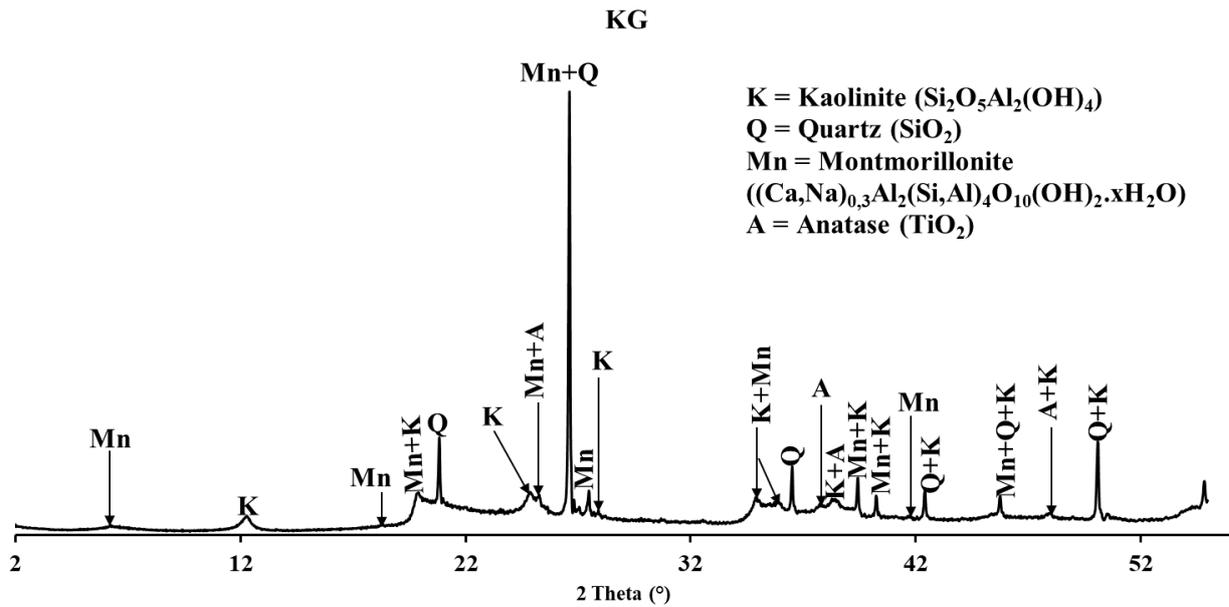


Figure 34. Diffractogramme des rayons X sur poudre de l'argile KG

❖ Cas de la cendre d'os de bovin OB

L'analyse de la cendre d'os de bovin par diffraction des rayons X (Figure 35) montre qu'elle est essentiellement constituée d'hydroxyapatite de calcium ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par fluorescence X. En effet, ces derniers montrent que les oxydes qui constituent principalement la cendre d'os de bovin sont CaO et P_2O_5 . Les raies principales sont 2,81 Å ; 2,72 Å et 2,78 Å (ASTM 74-0565).

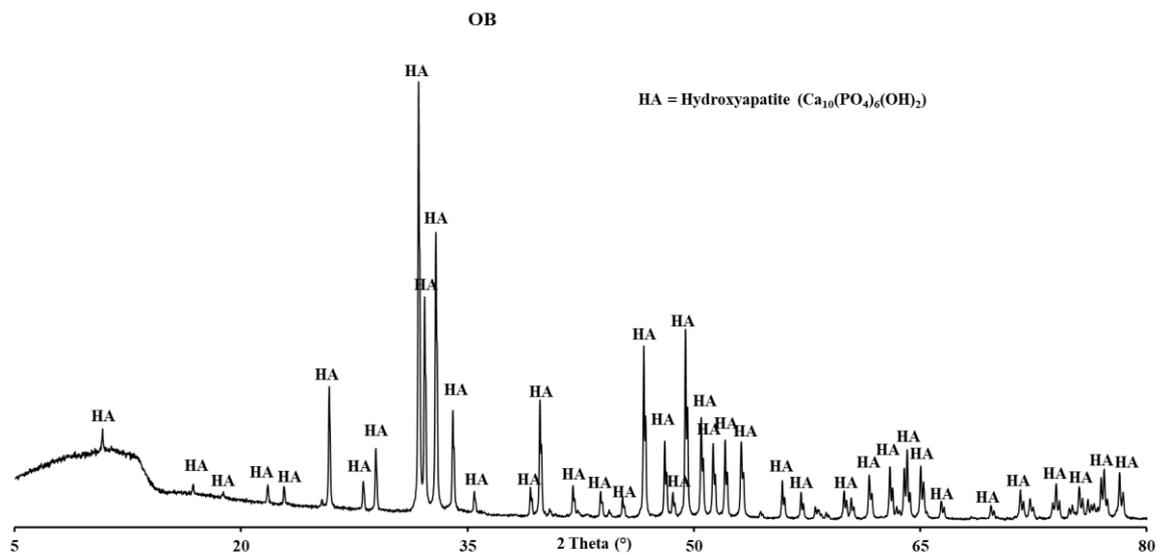


Figure 35. Diffractogramme des rayons X sur poudre de la cendre d'os de bovin OB.

III.1.2.2. Analyse qualitative par FTIR

❖ Cas de l'argile MY3

La spectrométrie infrarouge à transformé de fourrier effectuée sur le matériau MY3 a pour objectif d'élucider la présence des minéraux identifiés par DRX et si possible d'en découvrir d'autres. Compte tenu de la complexité des mailles cristallines et du nombre élevé de défauts présents dans les structures des argiles, l'attribution des bandes d'absorption IR s'avère généralement difficile. Les bandes d'absorption IR du matériau MY3 (Figure 36) sont attribuées à la kaolinite, au quartz, à l'hématite et à l'illite (Tableau XIII).

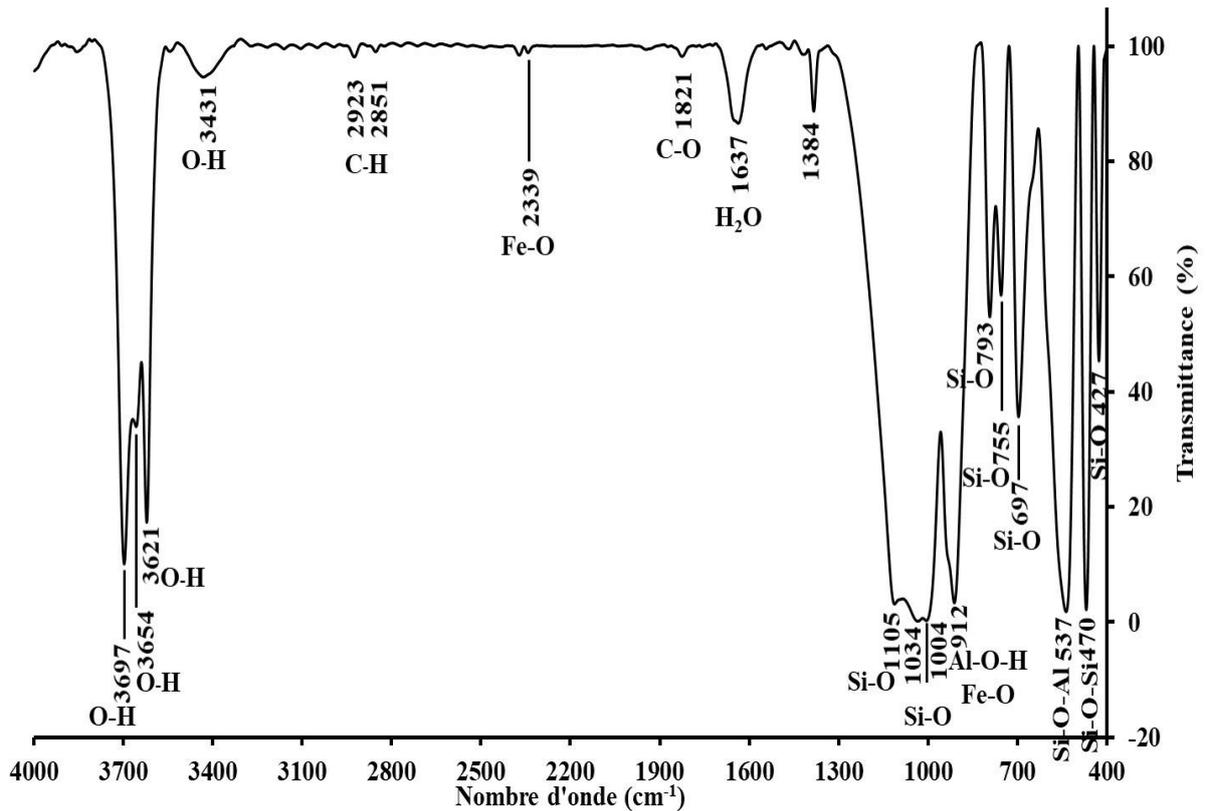


Figure 36. Spectre infrarouge de l'argile MY3

➤ Les bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnement de la kaolinite sont 3697 cm^{-1} , 3654 cm^{-1} , 3621 cm^{-1} , 1105 cm^{-1} , 1034 cm^{-1} , 1004 cm^{-1} , 912 cm^{-1} , 793 cm^{-1} , 697 cm^{-1} , 537 cm^{-1} , 470 cm^{-1} et 427 cm^{-1} . Les groupements hydroxyle O-H sont observés à travers les bandes d'absorption à 3697 cm^{-1} , 3654 cm^{-1} , 3621 cm^{-1} caractéristique des vibrations d'élongations [82,86,92–97]. La kaolinite présente dans ce matériau n'a pas une bonne cristallinité ; car la quatrième bande d'absorption à 3669 cm^{-1} n'apparaît pas sur le spectre [89]. Ce résultat obtenu par la spectroscopie infrarouge est en accord avec le comportement thermique du matériau MY3 (Figure 40) ; car les analyses thermogravimétrique et différentielle de MY3 ont permis de constater la faible cristallinité de la kaolinite dans le matériau étudié. Les vibrations d'élongation et de déformation des liaisons Si-O sont observées à travers les bandes d'absorption à 1105 cm^{-1} , 1034 cm^{-1} , 1004 cm^{-1} , 793 cm^{-1} , 697 cm^{-1} , 537 cm^{-1} , 470 cm^{-1} et 427 cm^{-1} [82,86,92–97]. Le pic à 537 cm^{-1} est aussi attribuable à la vibration

de déformation de la liaison Al-O-Si [93]. La vibration de déformation de la liaison Al-O-H est caractérisée par la présence de la bande d'absorption à 912 cm^{-1} [82,96].

➤ Le quartz est caractérisé par la présence des bandes d'absorption à 793 cm^{-1} , 697 cm^{-1} , 537 cm^{-1} et 468 cm^{-1} attribuable aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O-Si [92,98].

➤ Les bandes d'absorption IR observées à 2339 cm^{-1} , 912 cm^{-1} et 537 cm^{-1} sont aussi attribuable à la vibration d'élongation de la liaison Fe-O [86,94,96] attribuable à la goethite.

➤ Les bandes d'absorption IR de l'illite sont rarement diagnostiquées ; car elle a une composition chimique variable [96]. La bande d'absorption à 912 cm^{-1} est aussi attribuable à la vibration d'élongation de la liaison Al-O-H des hydroxyles de l'illite. Les principales bandes d'absorption qui ont permis d'identifier l'illite dans le matériau MY3 sont celles observées à 3621 cm^{-1} et 755 cm^{-1} appartenant respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons O-H et Si-O [89].

➤ La présence de l'eau d'hydratation dans le matériau est observée à travers les bandes d'absorptions à 3427 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} [93].

➤ Les traces de matières organiques présent dans le matériau sont observées à travers les bandes d'absorption à 2923 cm^{-1} , 2851 cm^{-1} (caractéristiques de la vibration d'élongation de la liaison C-H) [78,81] et 1821 cm^{-1} (caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison C-O) [95].

Les bandes d'absorption observées à 2370 et 1384 cm^{-1} ne sont pas attribuables aux minéraux identifiés jusqu'ici dans ce matériau.

Tableau XIII. Bandes d'absorption FTIR de MY3 et mode de vibration.

Minéraux	Nombres d'ondes (cm ⁻¹)	Attributions
Kaolinite	3697 ; 3654 ; 3621	O-H vibration d'élongation
	1105 ; 1034 ; 1004 ; 793 ; 697	Si-O vibration d'élongation
	537 ; 470 ; 427	Si-O vibration de déformation
	537	Al-O-Si vibration de déformation
	912	Al-O-H vibration de déformation
Quartz	793 ; 697 ; 537 ; 468	Si-O-Si vibration d'élongation
Goethite	2339 ; 912 ; 537	Fe-O vibration d'élongation
Illite	912	Al-OH vibration d'élongation
	3621	O-H vibration d'élongation
	755	Si-O vibration d'élongation

❖ Cas de l'argile KG

L'analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée afin de confirmer et compléter les résultats de la diffractométrie des rayons X. Les groupements fonctionnels identifiés à travers le dépouillement du spectre IR de l'argile KG sont ceux de la kaolinite, du quartz, de l'hématite, de l'anatase et de la montmorillonite (Figure 37).

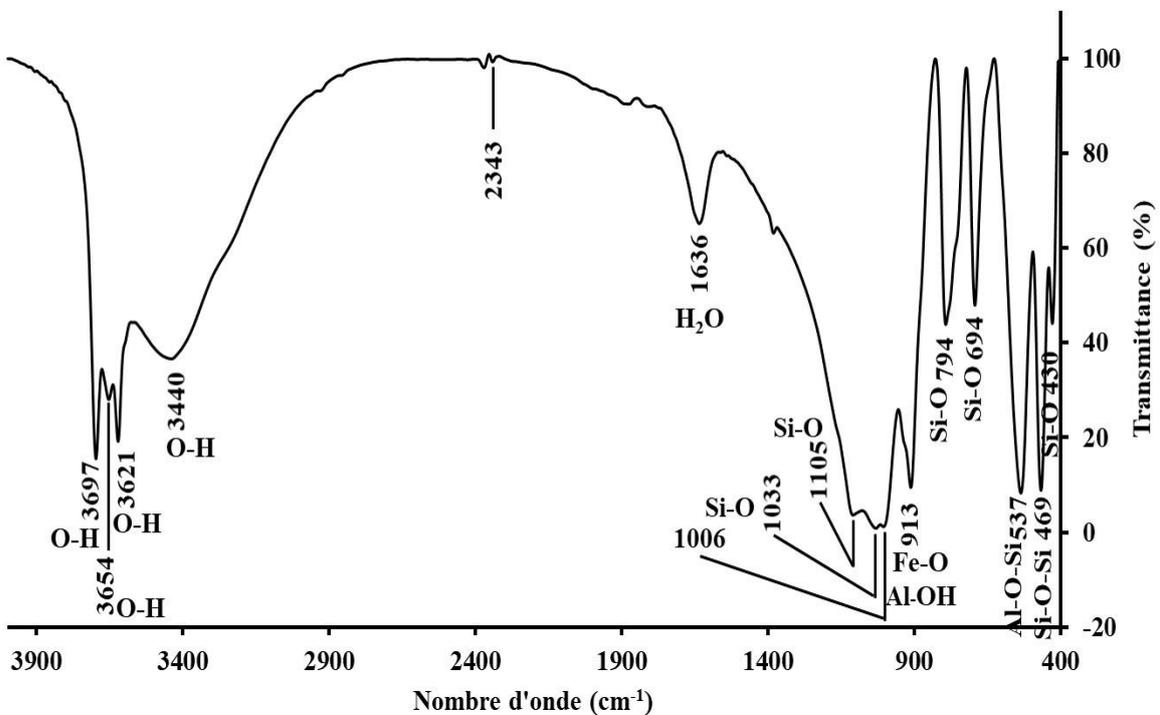


Figure 37. Spectre infrarouge de l'argile plastique KG.

➤ La kaolinite est caractérisée par la présence des bandes d'absorption à 3697 cm^{-1} , 3654 cm^{-1} , 3621 cm^{-1} , 1033 cm^{-1} , 913 cm^{-1} , 794 cm^{-1} , 694 cm^{-1} , 537 cm^{-1} , 469 cm^{-1} et 430 cm^{-1} (Tableau XIV). Les vibrations d'élongation de la liaison O-H de ce minéral sont observées 3697 cm^{-1} , 3654 cm^{-1} , 3621 cm^{-1} [82,86,92–97]. Malgré la présence de ces trois bandes d'absorption, l'absence de la bande d'absorption à 3669 cm^{-1} montre que la kaolinite présente dans ce matériau a un état cristallin désordonné [89]. La bonne cristallinité de la kaolinite est généralement confirmée par la présence simultanée des bandes d'absorption à 3697 cm^{-1} , 3669 cm^{-1} , 3652 cm^{-1} et 3620 cm^{-1} [82,92,93]. Les bandes d'absorption caractéristique des vibrations des liaisons Si-O de la kaolinite sont observées à 1033 cm^{-1} , 1006 cm^{-1} , 794 cm^{-1} , 694 cm^{-1} , 537 cm^{-1} (Al-O-Si), 469 cm^{-1} et 430 cm^{-1} [82,86,92–97]. La bande d'absorption à 913 cm^{-1} est caractéristique de la vibration de déformation de la liaison Al-O-H de la kaolinite [82,96].

➤ Les bandes d'absorption du quartz sont observées à 794 cm^{-1} , 694 cm^{-1} , 537 cm^{-1} et 468 cm^{-1} [92,98]. Elles sont caractéristiques de la vibration d'élongation de la liaison Si-O du quartz (Tableau XIV). Les bandes d'absorption caractéristique de la kaolinite et du quartz sont de fortes intensités et bien étroites ; ce qui seraient dues à l'abondance de ces minéraux dans le matériau KG.

➤ La montmorillonite est caractérisée par les vibrations d'élongation de la liaison O-H observées à 3621 cm^{-1} , 3440 cm^{-1} ; et de la liaison Si-O observées à 1105 cm^{-1} et 1033 cm^{-1} (Tableau XIV). Les bandes d'absorption obtenues à 913 cm^{-1} et 694 cm^{-1} sont aussi caractéristiques des vibrations de déformation des liaisons Al-OH et Si-O respectivement [97].

➤ La goéthite est observée dans le matériau à travers les bandes d'absorptions à 2343 cm^{-1} [95], 913 cm^{-1} [93] et 537 cm^{-1} [91] caractéristiques de la vibration des liaisons Fe-O de ce minéral (Tableau XIV).

➤ La bande d'absorption observée à 913 cm^{-1} peut être aussi caractéristique de la vibration d'élongation de la liaison Ti-O de l'anatase [98].

➤ La présence de l'eau d'hydratation dans le matériau est observée à travers les bandes d'absorptions à 3440 cm^{-1} et 1636 cm^{-1} [93].

Les bandes d'absorption observées à 2370 cm^{-1} et 1384 cm^{-1} ne sont pas attribuables aux minéraux identifiés jusqu'ici dans ce matériau.

La spectroscopie infrarouge a permis d'identifier la présence de la goethite dans le matériau et de confirmer celle du quartz, de la montmorillonite, de l'anatase et de la kaolinite.

Tableau XIV. Bandes d'absorption FTIR de KG et mode de vibration.

Minéraux	Nombres d'ondes (cm^{-1})	Attributions
Kaolinite	3697 ; 3654 ; 3621	O-H vibration d'élongation
	1033 ; 1006 ; 794 ; 694	Si-O vibration d'élongation
	537	Si-O ; Al-O-Si vibration de déformation
	469 ; 430	Si-O vibration de déformation
	913	Al-O-H vibration de déformation
Quartz	794 ; 694 ; 537 ; 468	Si-O vibration d'élongation
Montmorillonite	3621 ; 3440	O-H vibration d'élongation
	1105 ; 1033	Si-O vibration d'élongation
	913	Al-OH vibration de déformation
	694	Si-O vibration de déformation
Goethite	2343 ; 913 ; 537	Fe-O vibration d'élongation
Anatase	913	Ti-O vibration d'élongation

❖ Cas de l'amidon de manioc AM

La spectroscopie infrarouge de AM (Figure 38) montre qu'il est constitué essentiellement de C, H et O. Les bandes d'absorptions caractéristiques des vibrations d'élongation de la liaison O-H sont observées à 3442 cm^{-1} , 2936 cm^{-1} et 1660 cm^{-1} [101,102]. La vibration à 1660 cm^{-1} est celle de l'eau physisorbée, tandis que les deux premières sont celles des hydroxydes structuraux de l'amidon. Les vibrations de déformation des liaisons C-H sont observées à travers les bandes d'absorption intenses à 1466 cm^{-1} et 1460 cm^{-1} [101,102]. Le spectre FTIR (Figure 38) montre la présence de plusieurs autres groupes fonctionnels à travers

les liaisons C-O, C-C-O, C-C-H, C-O-C, C-C, C-C-H, C-O-H et C-C-C. les bandes d'absorptions de ces groupes fonctionnels assignés à leurs longueurs d'ondes d'absorption respectives et leurs intensités relatives sont regroupés dans le Tableau XV.

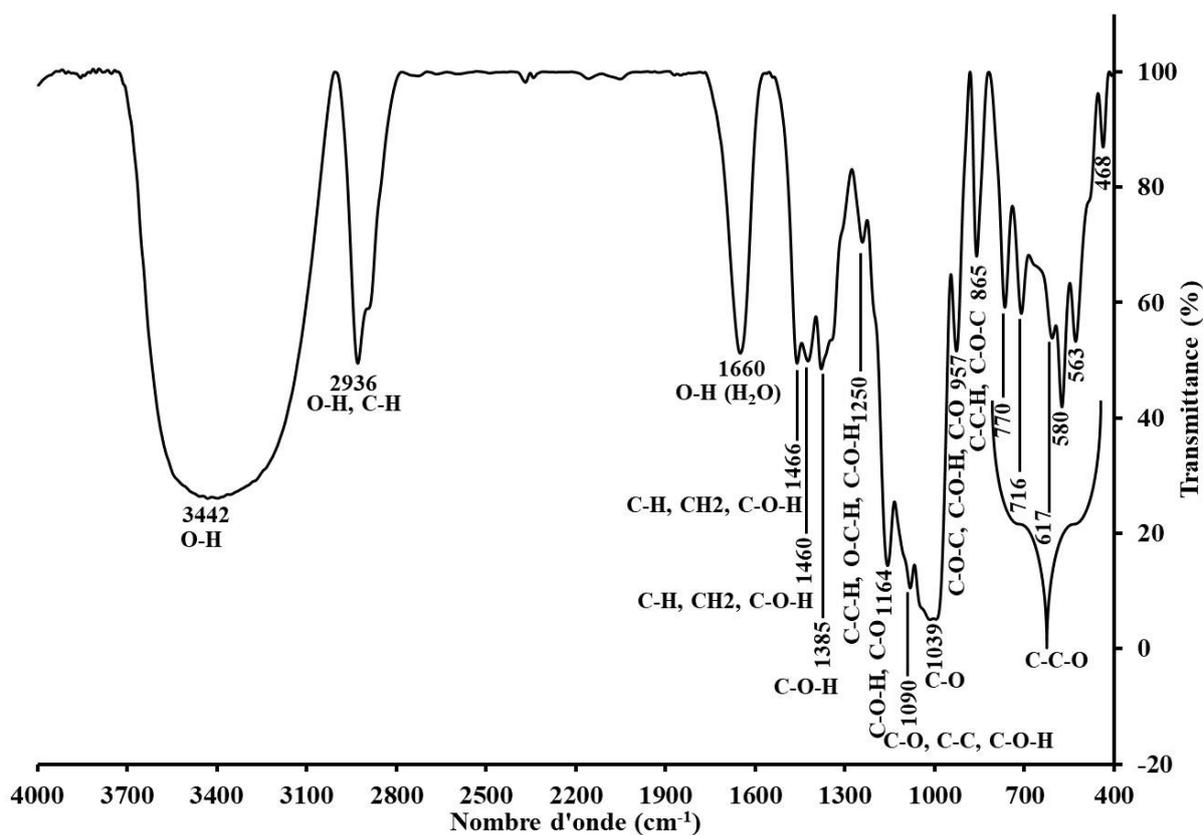


Figure 38. Spectre infrarouge de AM.

Tableau XV. Bandes d'absorption FTIR de AM et mode de vibration [101,102].

Nombres d'ondes (cm ⁻¹)	Attribution	Intensités relatives
3442	O-H vibration d'élongation	Large et intense
2936	C-H, O-H vibration d'élongation	Intense
1660	O-H vibration d'élongation	Intense
1466	C-H, CH ₂ , C-O-H vibration de déformation	Intense
1460	C-H, CH ₂ , C-O-H vibration de déformation	Intense
1385	C-O-H vibration de déformation	Intense
1250	C-C-H, O-C-H, C-OH vibration de déformation	Faible
1164	C-O-H, C-O vibration de déformation	Intense
1090	C-O, C-C vibration d'élongation, C-O-H vibration de déformation	Intense
1039	C-O vibration d'élongation	Intense
957	C-O-C, C-O-H vibration de déformation ; C-O vibration d'élongation	Moyenne
865	C-C-H, C-O-C vibration de déformation	Moyenne
770	C-C-O vibration de déformation	Moyenne
716	C-C-O vibration de déformation	Moyenne
617	C-C-O vibration de déformation	Faible
580	C-C-O vibration de déformation, C-O torsion	Intense
563	C-C-O vibration de déformation, C-O torsion	Faible
468	C-C-O, C-C-C vibration de déformation	Faible

❖ Cas de la cendre d'os de bovin OB

En général, les spectres infrarouges à transformé de fourrier des cendres d'os de bovin indiquent la présence of phosphate (PO₄³⁻), hydroxyl (OH⁻) et carbonate (CO₃²⁻) [29]. La Figure 39 montre les résultats de la spectroscopie IR de d'os de bovin traité thermiquement à 700°C pendant 2h. Les bandes d'absorption observées à 2014, 1459, 1417 et 875 cm⁻¹ sont caractéristique du carbonate CO₃²⁻. Les bandes d'absorption de PO₄³⁻ des hydroxyapatite (HA) sont localisées à 1022, 962, 605, 567 and 472 cm⁻¹. La bande observée à 3575 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation de l'ion hydroxyde (OH⁻) de l'hydroxyapatite [29,32,103–111]. La vibration d'élongation de l'eau de constitution (H₂O) est observée à 3475 cm⁻¹ et la vibration de déformation de l'eau physisorbée (H₂O) est caractérisée par la bande à d'absorption à 1638 cm⁻¹ [32]. Les bandes observées à 3575, 2014, 1459, 1417, 1022, 962, 875, 60, 567 et 472 cm⁻¹

¹ confirment la formation de l'hydroxyapatite après cuisson des os de bovins à 700°C pendant 2h (Tableau XVI).

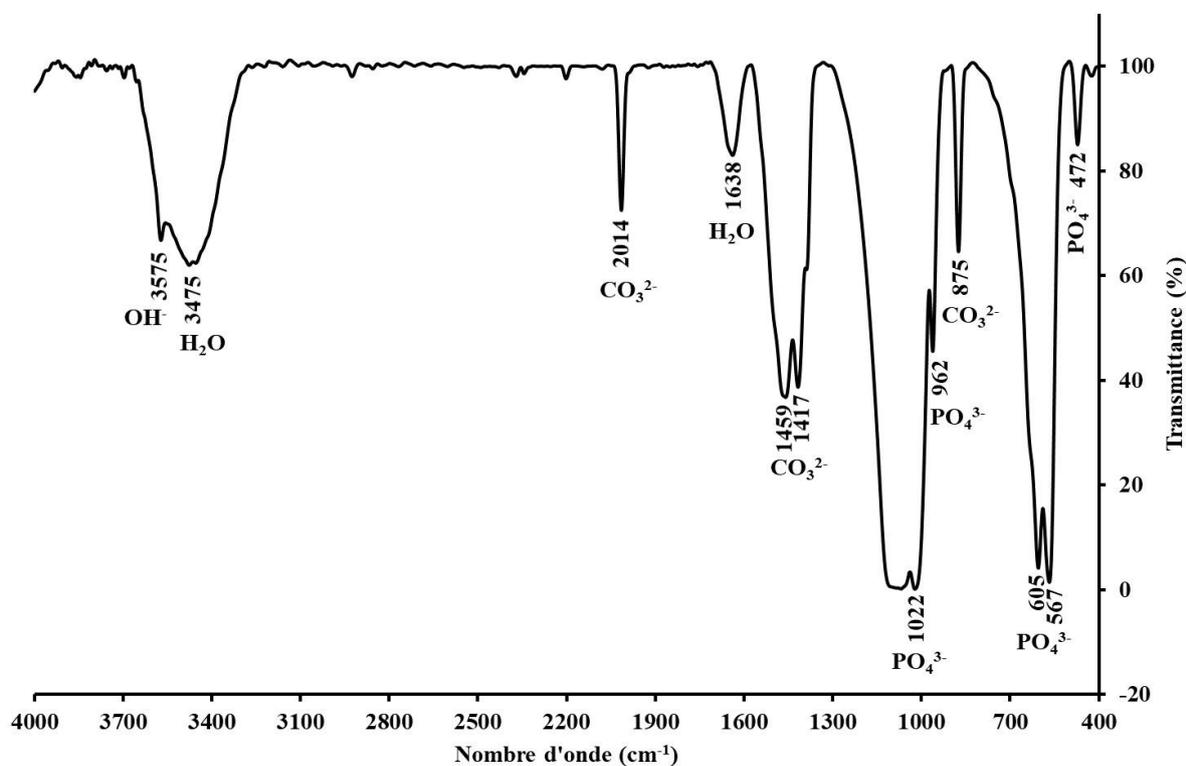


Figure 39. Spectre infrarouge de OB.

Tableau XVI. Bandes d'absorption FTIR de OB et mode de vibration.

Attributions	Nombres d'ondes (cm ⁻¹)	Intensité relative
PO ₄ ³⁻	1022	Intense
	962	Moyen
	605	Intense
	567	Intense
	472	Faible
CO ₃ ²⁻	2014	Moyen
	1459	Intense
	1417	Intense
	875	Moyen
OH ⁻	3575	Moyen
H ₂ O de constitution	3475	Moyen
H ₂ O physisorbée	1638	Faible

III.1.3. Comportement thermique par ATG/CDB et dilatométrie

III.1.3.1. ATG/CDB

❖ Cas de l'argile MY3

L'analyse thermogravimétrique (ATG) de MY3 (Figure 40) fait apparaître deux variations de masse. La perte de masse d'environ 0,86% observée entre 30°C et 150°C correspond au départ d'eau physisorbée [86–89] ; cette variation n'est pas perceptible sur la courbe CDB. L'absence d'un crochet endothermique expliquant ce phénomène peut être due à la très faible quantité d'eau physisorbée dans le matériau ; car ce dernier a été préalablement bien séché à l'étuve pendant 24h à 100°C avant l'analyse. Le départ d'eau de constitution ou structurale des octaèdres aluminiques de la kaolinite et de l'illite se produit entre 340°C et 790°C [86–90] avec une perte d'environ 9,94% en masse. Il s'agit de l'amorphisation de la kaolinite ($\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$) en métakaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) (Équation 26); caractérisée par une déshydroxylation endothermique entre 400°C et 550°C avec un optimum à 494°C. Généralement, la déshydroxylation qui se produit à une température inférieure à 570°C est attribuée aux minéraux kaolinitiques dont la structure cristalline est désordonnée [111].



À 566°C il se produit une réaction endothermique relative à la transformation polymorphique du quartz α en quartz β [95].

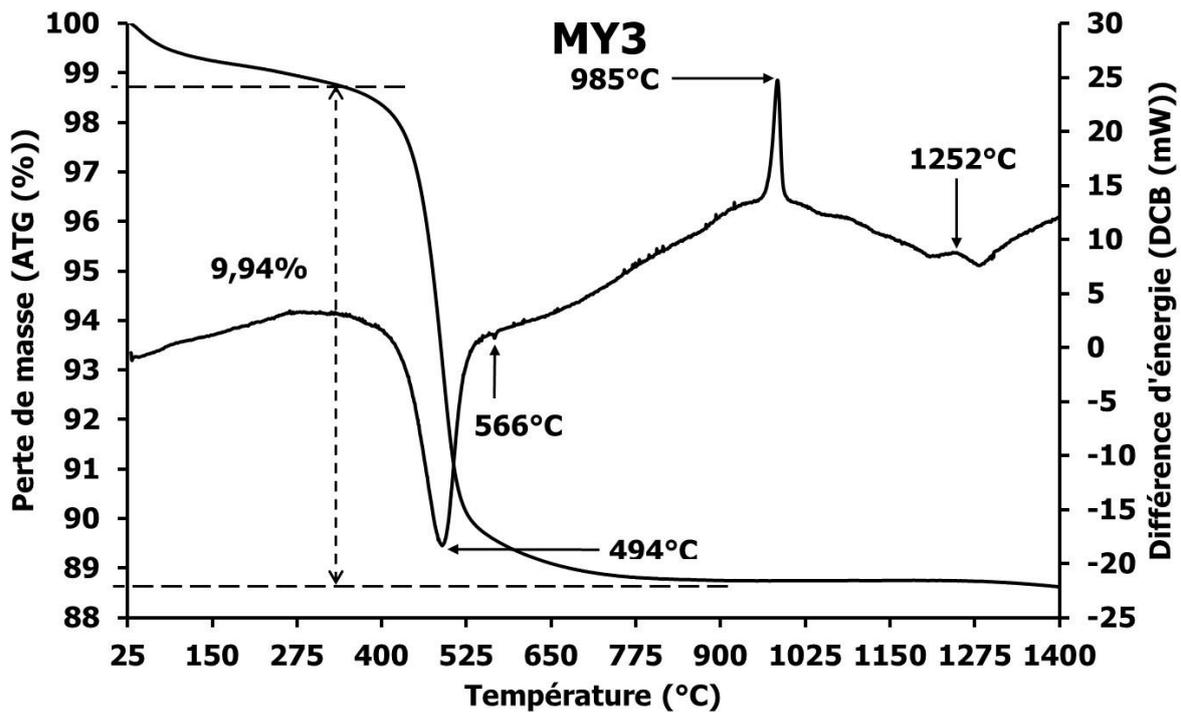


Figure 40. Thermogramme ATG/CDB de l'argile MY3

Le thermogramme CDB présente un phénomène exothermique se produisant entre 950°C et 1020°C avec un maximum à 985°C. Cet accident thermique est caractéristique de la formation de la silice amorphe (SiO₂) et de la mullite [88,89] (Équation 27) ou d'une phase de spinelle [90,91] (Équation 28) par réorganisation structurale de la métakaolinite ; cette réaction s'est produite avec dégagement de la chaleur et sans perte de masse.



Le phénomène exothermique qui apparaît entre 1210°C et 1282°C avec un maximum à 1252°C est caractéristique de la mullitization de la métakaolinite restante (Équation 27) ou du spinelle (Équation 29) [88,91] et peut être de la cristoballite.



❖ Cas de l'argile KG

L'étude du comportement thermique de KG (Figure 41) est caractérisée par l'apparition de trois crochets endothermiques ayant des optimums à 66°C, 470°C et 570°C. Ces phénomènes thermiques sont respectivement dus au départ d'eau physisorbée (de 40°C à 116°C) [87–89], à la déshydroxylation (de 450°C à 510°C) qui se produisent au sein des minéraux kaolinites et montmorillonites [86–90] et la transformation polymorphique du quartz (570°C). La déshydroxylation de la kaolinite à des températures inférieures à 570°C montre que cette dernière a une faible cristallinité [111]. Les réactions exothermiques qui s'opèrent dans le matériau sont celle de la combustion de la matière organique accompagnée de la déshydroxylation de la goethite (de 250°C à 380°C) et de la réorganisation structurale (de 900°C à 950°C avec un maximum à 925°C) de la métakaolinite en mullite [88,89] ou en phase de spinelle [90,91] (Équation 25 et 26). La mullitization se produit aussi entre 1130°C et 1180°C avec un maximum à 1158°C [88,91]. La dérive endothermique observée sur la courbe DSC est caractéristique de la fusibilité du matériau KG. L'analyse thermogravimétrique montre une perte de masse cumulée d'environ 14%. L'absence d'une ligne de base sur la courbe ATG du matériau montre que les réactions exothermiques et endothermiques qui ont eu lieu dans le matériau se sont produites de manière successive. La perte de masse d'environ 4,5% observée entre 40°C et 235°C est due au départ d'eau de surface et à la combustion d'une partie de la matière organique présent dans le matériau. Le départ d'eau structurale (OH) a provoqué une perte de masse d'environ 9,09% entre 250°C et 650°C.

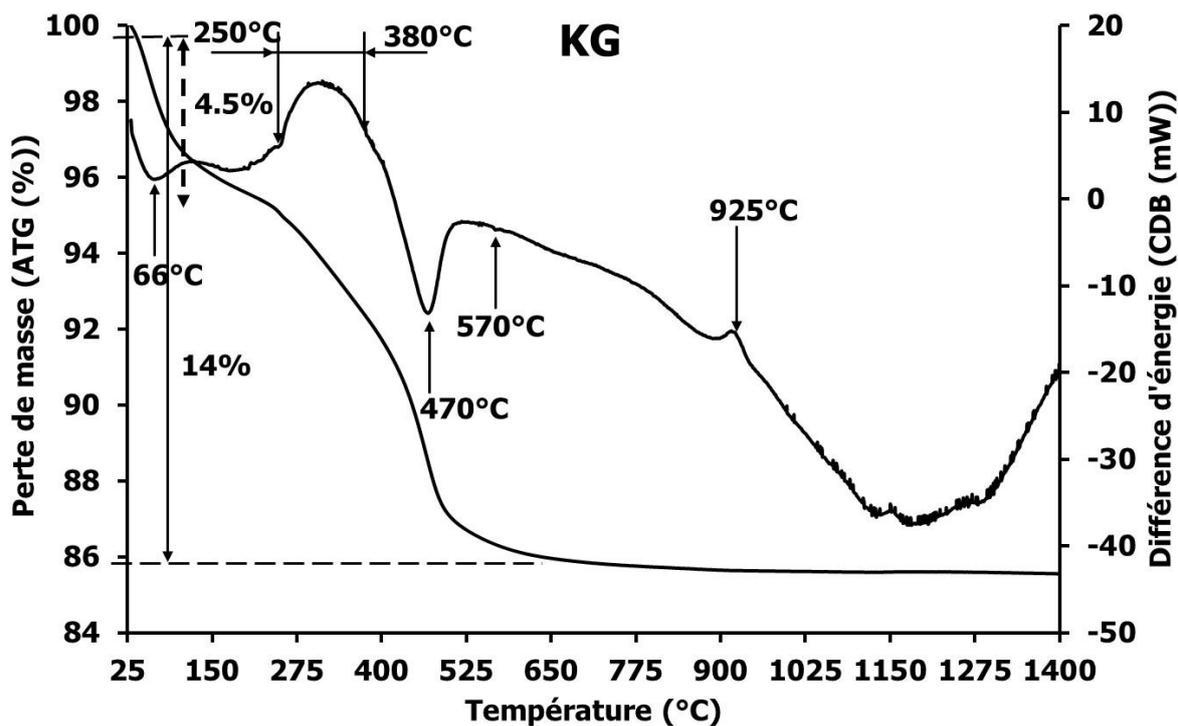


Figure 41. Thermogramme ATG/CDB de l'argile KG

III.1.3.2. Dilatométrie

❖ Cas de l'argile MY3

L'étude du comportement thermique de MY3 (Figure 42) montre une déshydroxylation du matériau entre 435°C et 628°C caractérisée par un retrait de l'échantillon d'environ 1%. Cette réduction de la taille est ralentie à partir de 628°C jusqu'à environ 960°C ; dans cet intervalle de température le matériau a perdu approximativement 0,74% de sa taille par déshydroxylation et début de réorganisation structurale. Entre 960°C et 1005°C se produit une réduction brusque de la taille de l'échantillon d'environ 1,12% liée à une réorganisation structurale. La densification du support commence à partir de 1110°C. Ce phénomène est à l'origine de la réduction d'environ 6,88% de la taille du matériau entre 1110°C et 1400°C. Les résultats obtenus par analyse dilatométrique de MY3 sont en accord avec ceux obtenus par analyse thermo-calorimétrique et gravimétrique (Figure 40). Le retrait du matériau par

déshydratation n'est pas perceptible ici car le matériau a été bien séché avant l'analyse. Le phénomène de déshydroxylation se produit probablement à la faveur de la formation de la métakaolinite par amorphisation de la kaolinite qui serait le minéral le plus abondant dans le matériau. La formation de la mullite ou de la phase spinelle commence lors de la réorganisation structurale du matériau et se poursuit avec la densification de ce dernier.

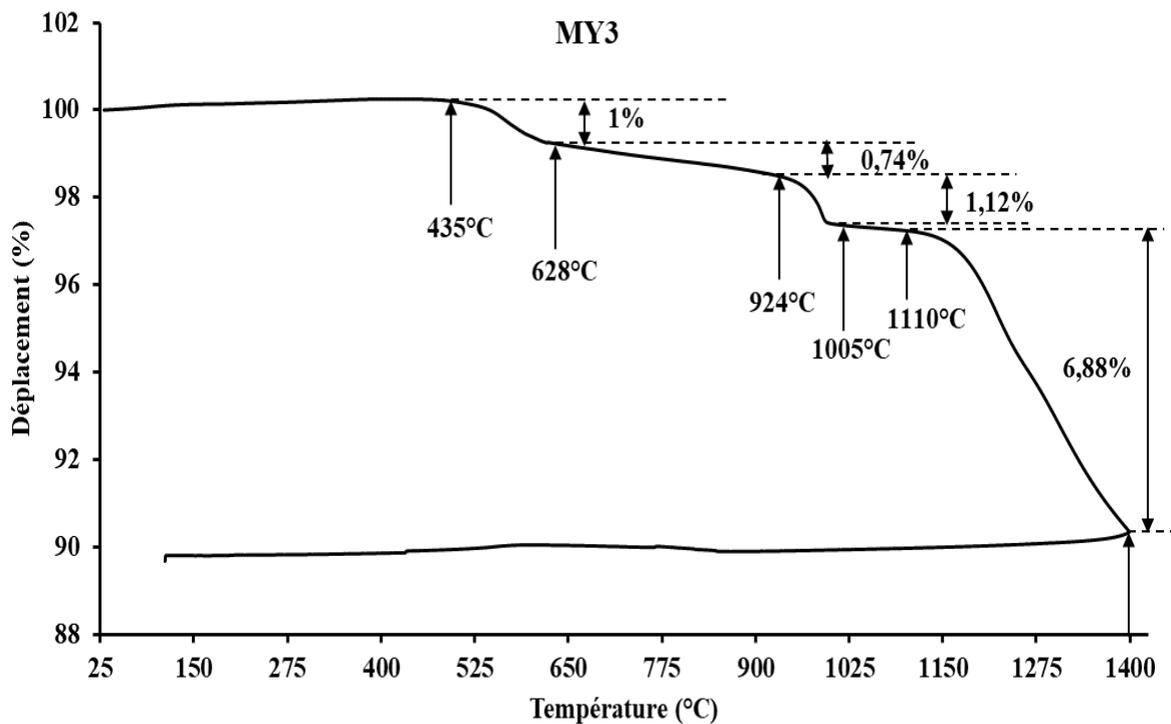


Figure 42. Courbe dilatométrique de MY3

❖ Cas de l'argile KG

La courbe dilatométrique de KG (Figure 43) montre une diminution continue de la taille de l'échantillon. Ce comportement lié au frittage du matériau est dû aux phénomènes de déshydratation et de combustion de la matière organique qui se produisent entre 100°C et 260°C (avec un retrait d'environ 0,43% en taille), de déshydroxylation de la goethite et de la kaolinite entre 265°C et 600°C (avec un retrait d'environ 0,76%) et une réorganisation structurale entre 835°C et 985°C caractérisée par un retrait d'environ 1,27%. La densification du matériau se

produit à partir de 1020°C ; ce phénomène est ralenti à 1255°C. Lors de la densification, la taille du matériau est réduite d'environ 8,23% au total. La densification est accélérée entre 1020°C et 1255°C (soit environ 6,51% de réduction de taille) ; à partir de 1255°C la densification du matériau est légèrement ralentie. Ce ralentissement serait dû à la formation d'une nouvelle phase de la mullite (soit la mullite 2M) et de la cristobalite. Ces résultats obtenus par analyse dilatométrique sont conformes à ceux obtenus par analyse thermo-calorimétrique et gravimétrique. La déshydroxylation se produit probablement à la faveur de la formation de la métakaolinite par amorphisation de la kaolinite présente dans le matériau. La formation de la mullite ou de la phase spinelle commence lors de la réorganisation structurale du matériau et se poursuit avec sa densification. Le refroidissement de l'échantillon montre une transformation polymorphique du quartz β en quartz α entre 597°C et 580°C.

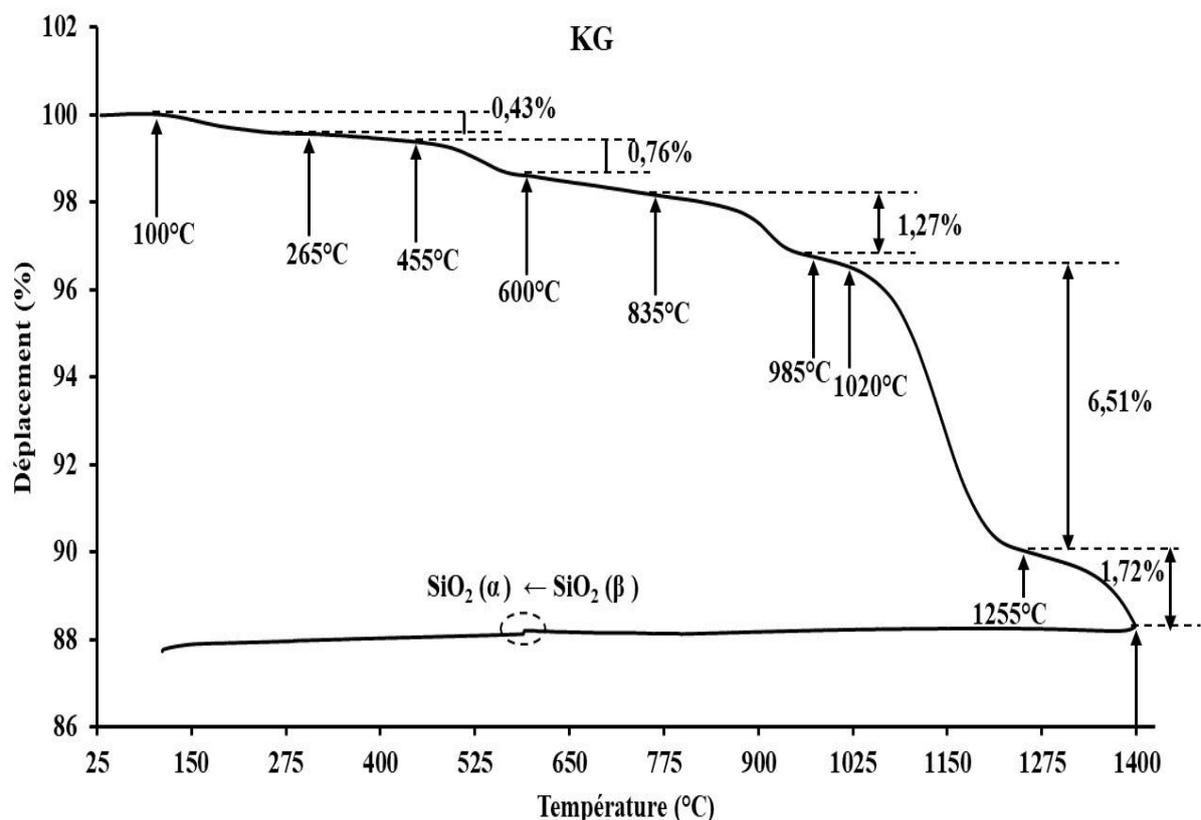


Figure 43. Courbe dilatométrique de KG.

III.1.4. Bilan minéralogique quantitatif

❖ Cas de l'argile MY3

La composition minéralogique du matériau MY3 (Tableau XVII) est obtenue en utilisant l'équation (15) du sous paragraphe II.2.1.7 (chapitre II) et les résultats d'analyse chimique et qualitative (DRX et IR). Le schéma de calcul minéralogique pour le matériau MY3 est le suivant :

- Fe_2O_3 est utilisé pour calculer la teneur en goethite.
- K_2O est utilisé pour calculer la proportion en illite dans le matériau.
- Le titre de la kaolinite est déterminé à partir de Al_2O_3 après soustraction de la proportion consommée par l'illite.
- SiO_2 est utilisé pour le calcul de la proportion du quartz après soustraction des pourcentages appartenant à l'illite et la kaolinite.
- TiO_2 est attribué à l'anatase.

Tableau XVII. Bilan minéralogique de l'argile MY3.

Minéraux	Kaolinite	Illite	Quartz	Goethite	Anatase	Indéterminés	Total
Proportion (%)	75,6	7,4	10,4	1,7	2,4	2,3	99,8

La teneur en minéraux argileux (kaolinite et illite) est plus élevée (89,63%) par rapport à celle des minéraux associés (quartz, goethite et anatase). Ce résultat est en conformité avec ceux de la composition chimique et de la DRX.

❖ Cas de l'argile KG

Le bilan minéralogique du matériau KG (Tableau XVIII) est calculé en utilisant l'équation (15) du sous paragraphe II.2.1.7 (chapitre II) et les résultats d'analyse chimique et qualitative (DRX et IR). Le schéma de calcul minéralogique est le suivant :

- Fe_2O_3 est utilisé pour calculer la teneur en goethite.
- Na_2O est utilisé pour calculer la proportion en montmorillonite.
- La proportion de kaolinite est déterminée à partir de Al_2O_3 après soustraction de la proportion consommée par la montmorillonite.
- SiO_2 est utilisé pour le calcul de la proportion du quartz après soustraction des pourcentages appartenant à la montmorillonite et la kaolinite.
- TiO_2 est attribué à l'anatase.

Tableau XVIII. Bilan minéralogique de l'argile KG.

Minéraux	Kaolinite	Quartz	Montmorillonite	Goethite	Anatase	Indéterminés	Total
Proportion (%)	50,0	29,0	10,4	3,8	1,6	5,2	100

Les minéraux argileux (kaolinite et montmorillonite) ont une proportion supérieure à celle des minéraux associés (quartz, goethite et anatase). La plasticité de KG est justifiée par la présence de 10,4 de montmorillonite. La proportion élevée de goethite + anatase (5,4%) contribuera à la réduction du caractère réfractaire de KG [84].

III.1.5. Distribution granulométrique

❖ Cas de l'argile MY3

La répartition par tailles des particules du matériau MY3 (Figure 44) montre que ce dernier est constitué d'éléments très fins. La taille des particules est comprise entre 0,36 μm et 100,24 μm . Les valeurs de d_{10} , d_{50} et d_{90} sont respectivement 1,81 μm ; 8,05 μm et 33,55 μm . De ces résultats, il découle que 90% des particules ont une taille inférieure ou égale à 33,55 μm ; ceci prouve que le broyage et le tamisage de ce matériau ont été bien effectués.

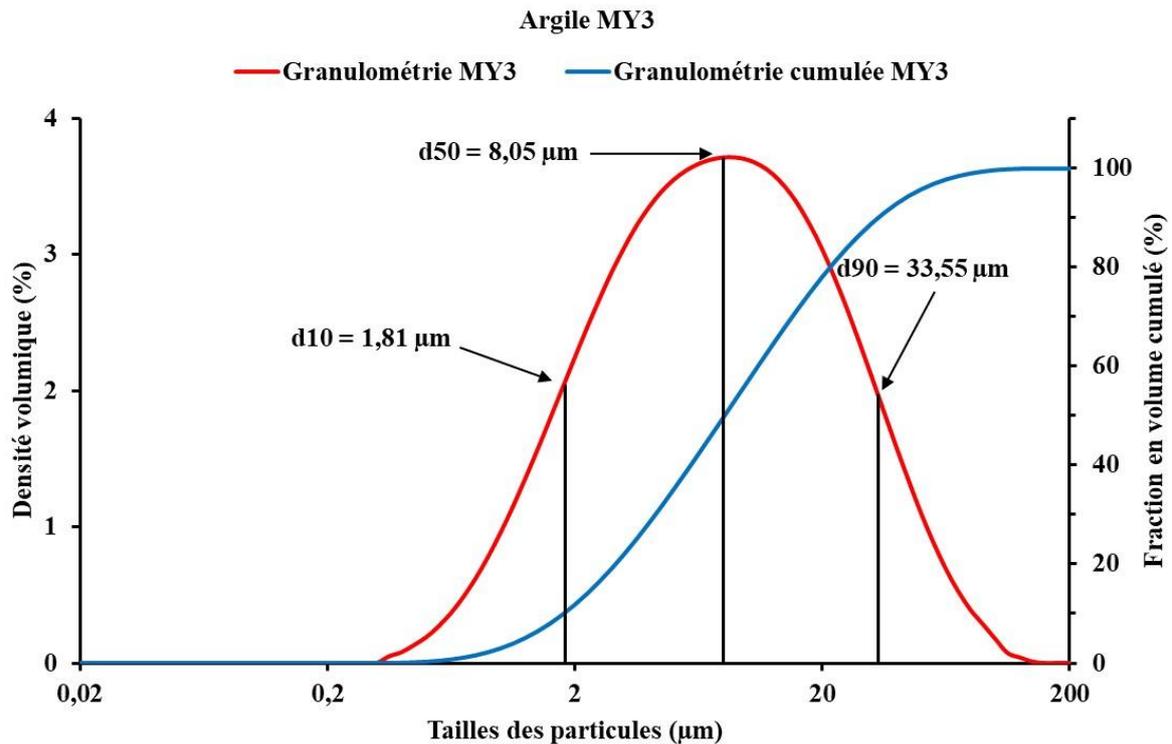


Figure 44. Courbe de distribution granulométrique de l'argile MY3

❖ Cas de l'argile KG

L'argile KG présente une distribution des tailles de particules comprise entre $0,28 \mu\text{m}$ et $250 \mu\text{m}$ (Figure 45). 10% des particules ont une taille inférieure ou égale à $1,53 \mu\text{m}$; 50% des particules présentent une distribution des tailles inférieure ou égale à $8,60 \mu\text{m}$ et 90% de ces dernières ont une taille inférieure ou égale à $47,07 \mu\text{m}$. Bien qu'une part importante des particules aie des tailles inférieures à $50 \mu\text{m}$, l'on constate que celles de taille supérieure à $125 \mu\text{m}$ (maille du tamis) ont pu se mélanger au matériau broyé et tamisé. Ces particules ont pu traverser par les mailles du tamis ayant subies des agrandissements dus aux efforts de tamisage ; leur présence serait aussi due à l'effet de pollution par des poussières argileuses ou autres particules présentes au laboratoire et dans l'atmosphère.

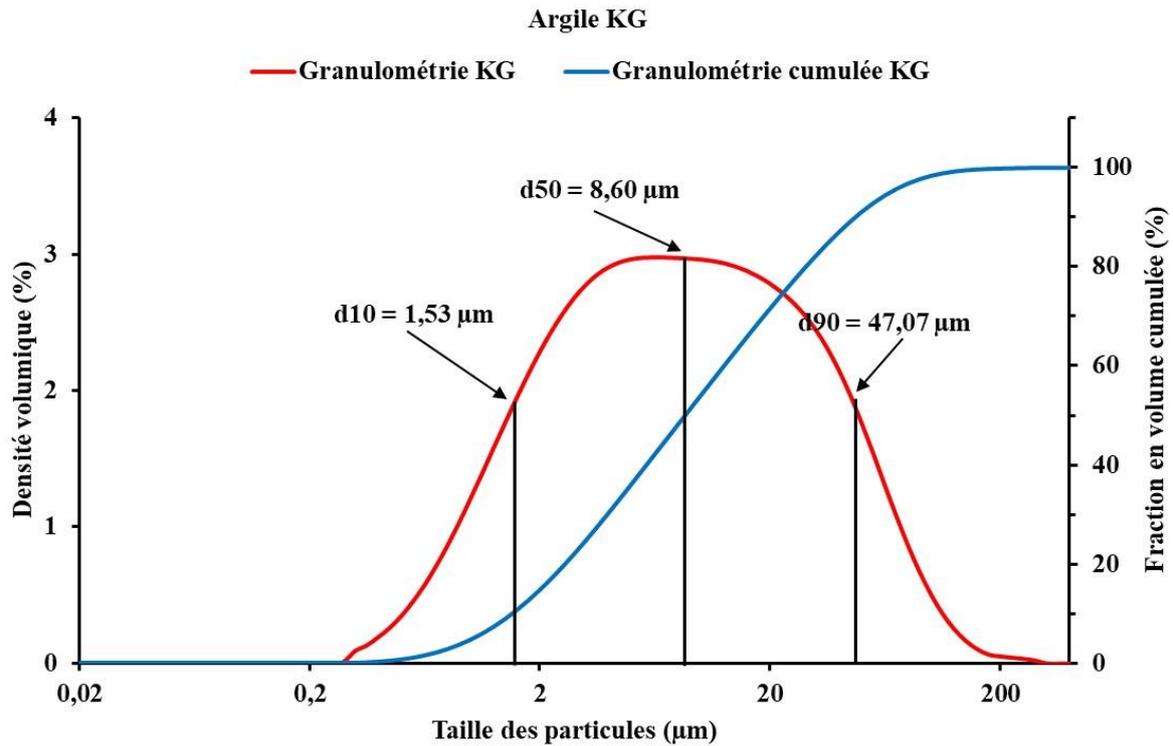


Figure 45. Courbe de distribution granulométrique de KG

❖ Cas de l'amidon de manioc AM

La répartition granulométrique de l'amidon AM est comprise entre 4,48 µm et 158,87 µm. Les valeurs de d10, d50 et d90 sont respectivement 8,53 µm ; 15,32 µm et 30,80 µm (Figure 46).

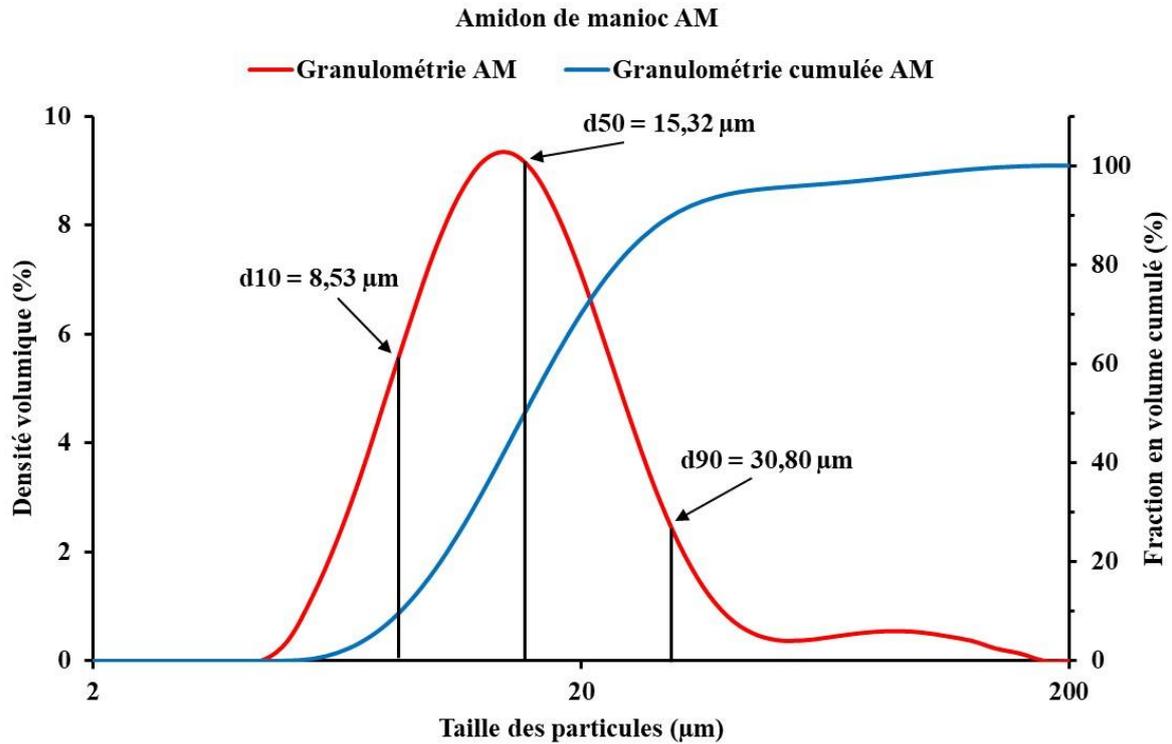


Figure 46. Courbe de distribution granulométrique de AM

❖ Cas de la cendre d'os de bovin OB

La cendre d'os de bovin a une répartition granulométrique comprise entre 0,20 µm et 563,67 µm. Les valeurs de d10, d50 et d90 sont respectivement 1,04 µm, 28,80 µm et 111,59 µm (Figure 47). Malgré la large gamme de répartition des tailles, l'on retrouve près de 90% des particules avec une taille inférieure à la maille du tamis (125 µm) utilisé.

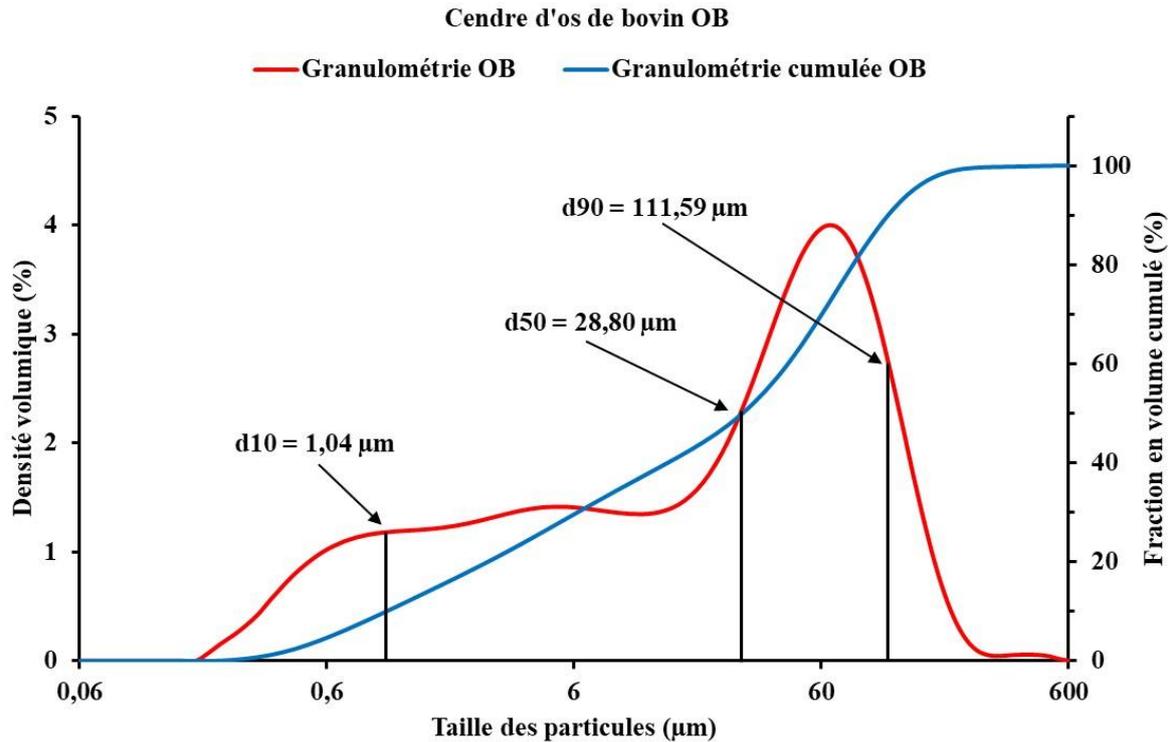


Figure 47. Courbe granulométrique de l'os de bovin OB

III.2. Caractérisation des supports membranaires

Les supports membranaires élaborés dans le cadre de ce travail (Figure 48) ont en moyenne un diamètre de 72 mm et une épaisseur de 6 mm avant cuisson. La masse sèche totale de matériaux utilisée pour l'élaboration de chaque support est de 50 g et le façonnage est effectué par voie sèche avec ajout d'environ 20% d'eau distillée pour humidifier le mélange. Les supports d'essai et les supports membranaires améliorés sont élaborés dans les mêmes conditions.

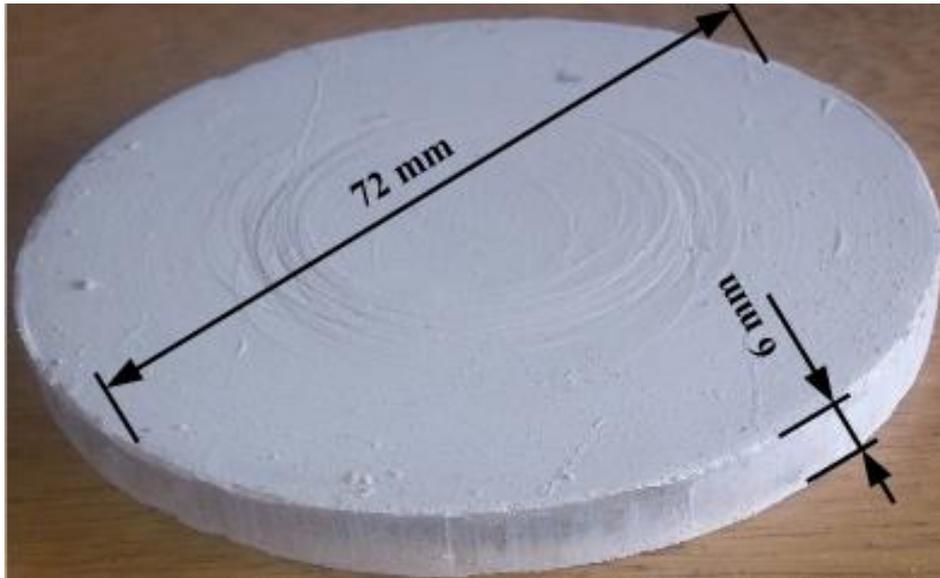


Figure 48. Échantillon des supports élaborés (avant cuisson)

III.2.1. Caractérisation des supports d'essai

Les supports membranaires d'essai sont élaborés dans le but de déterminer les formulations nécessaires ou approximatives pour l'élaboration des supports membranaires améliorés ou des membranes isotropes. Après élaboration des supports d'essai (paragraphe II.2.2.2, chapitre II), les échantillons de la formulation CM4, obtenu par mélange de MY3 et KG avec 30% d'amidon de manioc ne sont pas restés compacts. Malgré cette fragilité des supports CM4, des analyses ont été effectuées afin de déterminer leurs caractéristiques physicochimique et minéralogique.

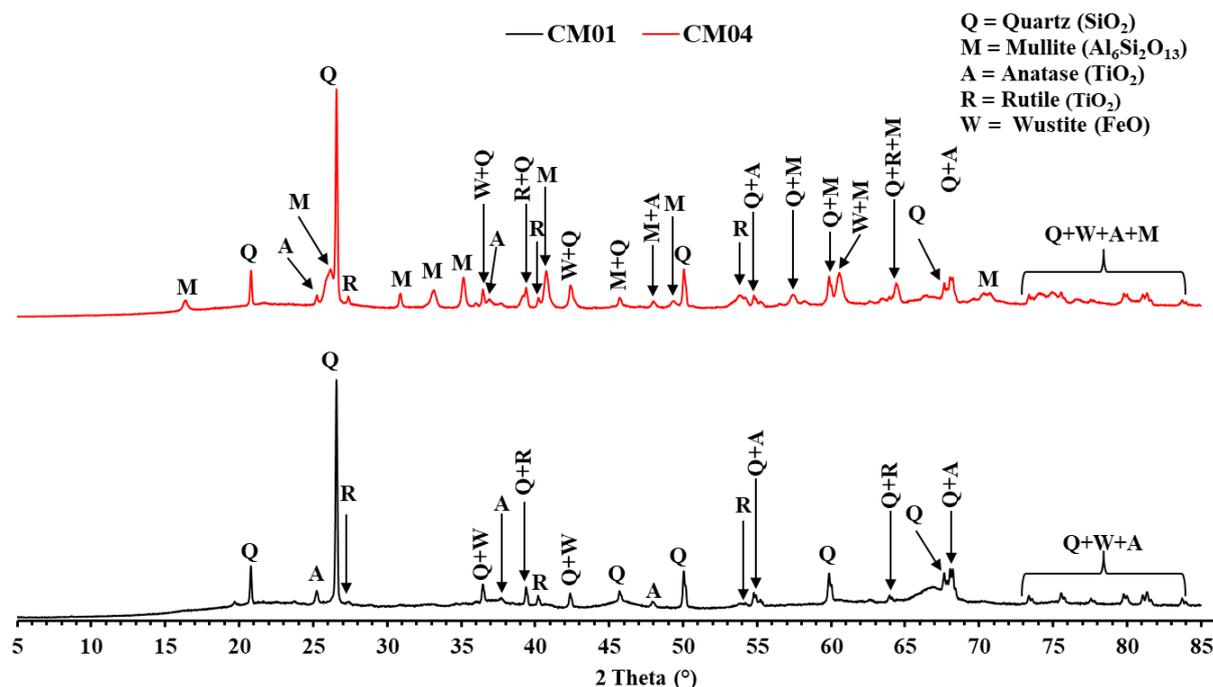
III.2.1.1. Minéralogie des supports d'essai

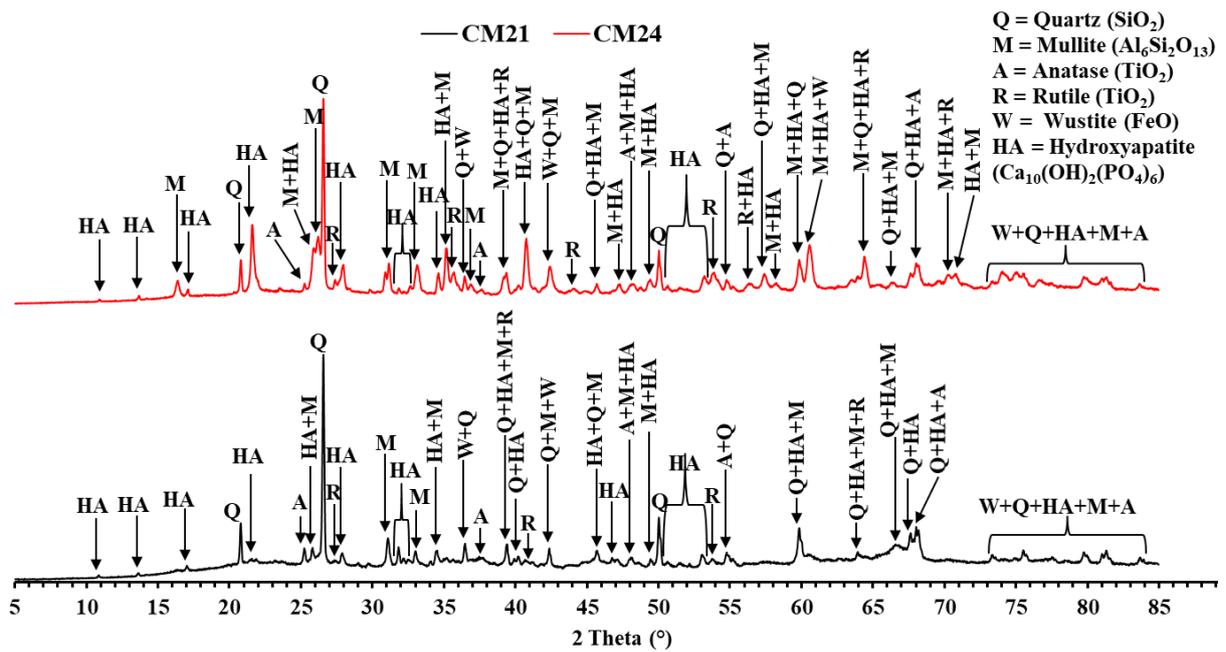
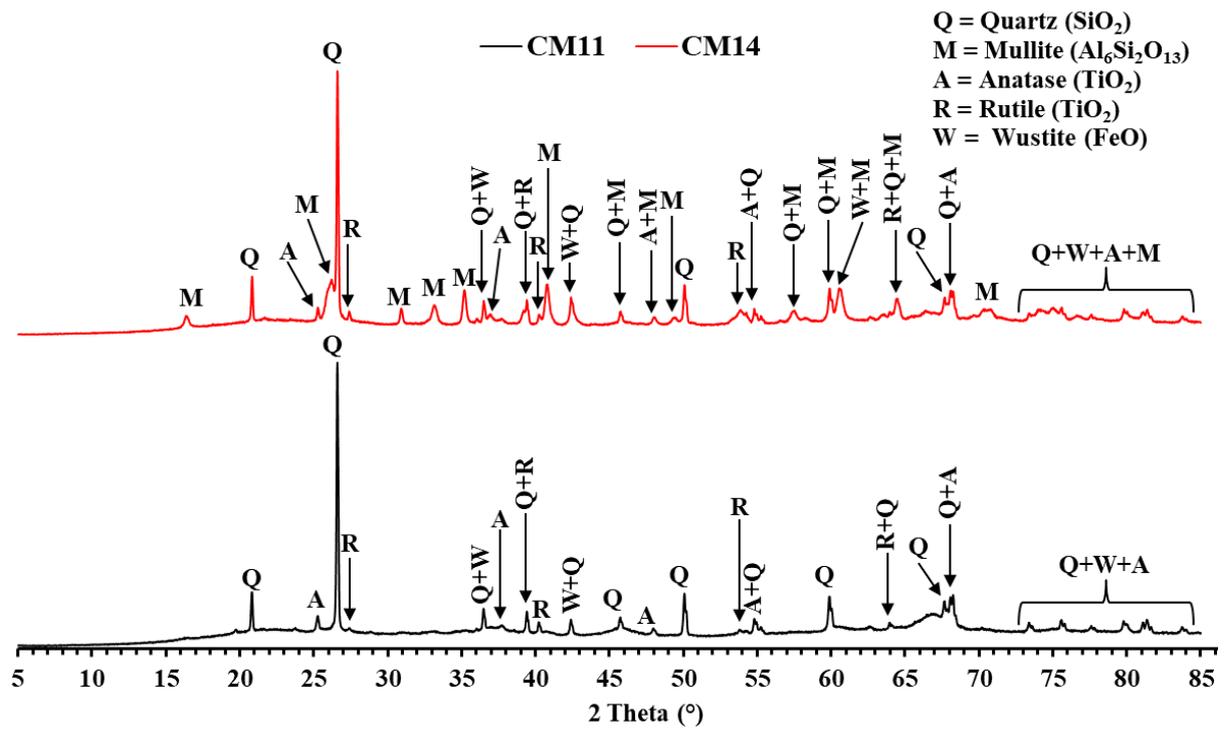
Le diffractogramme de rayons X des supports d'essai montre la formation de deux nouvelles phases minérales constituées de la mullite ($\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$) et de la wustite (FeO) (Figure 49). L'hydroxyapatite de calcium apparaît sur les diffractogrammes des supports élaborés avec la cendre d'os de bovin. La mullite est formée en fonction de la température de cuisson et de la formulation des supports. À 1000°C , les supports CM0 et CM1 ne contiennent pas de mullite.

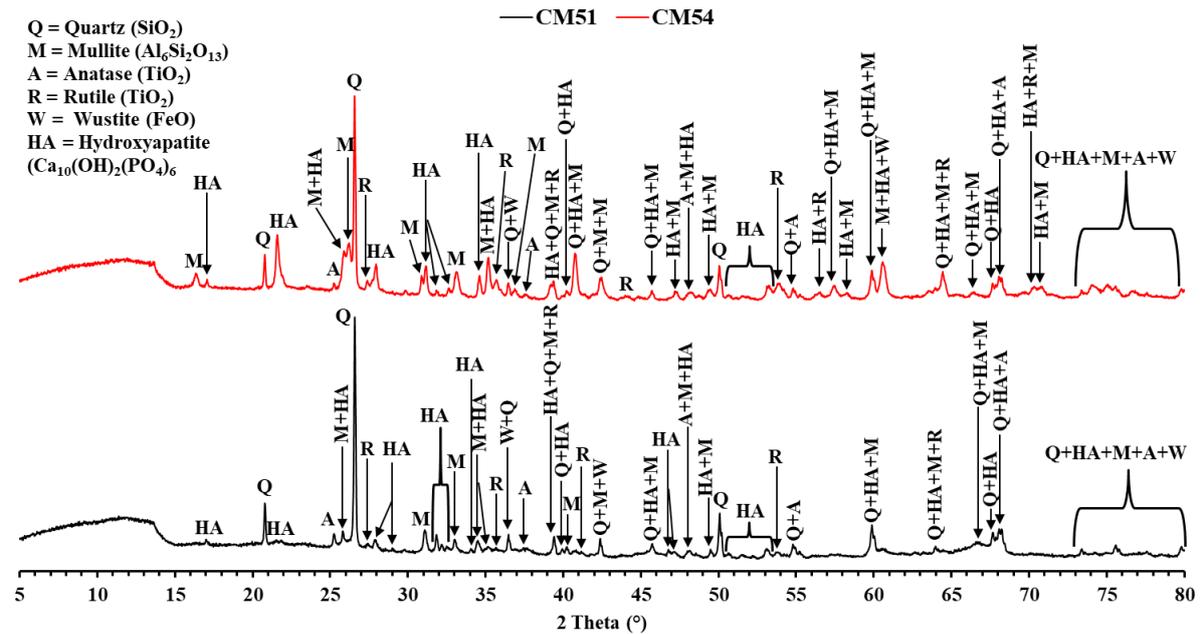
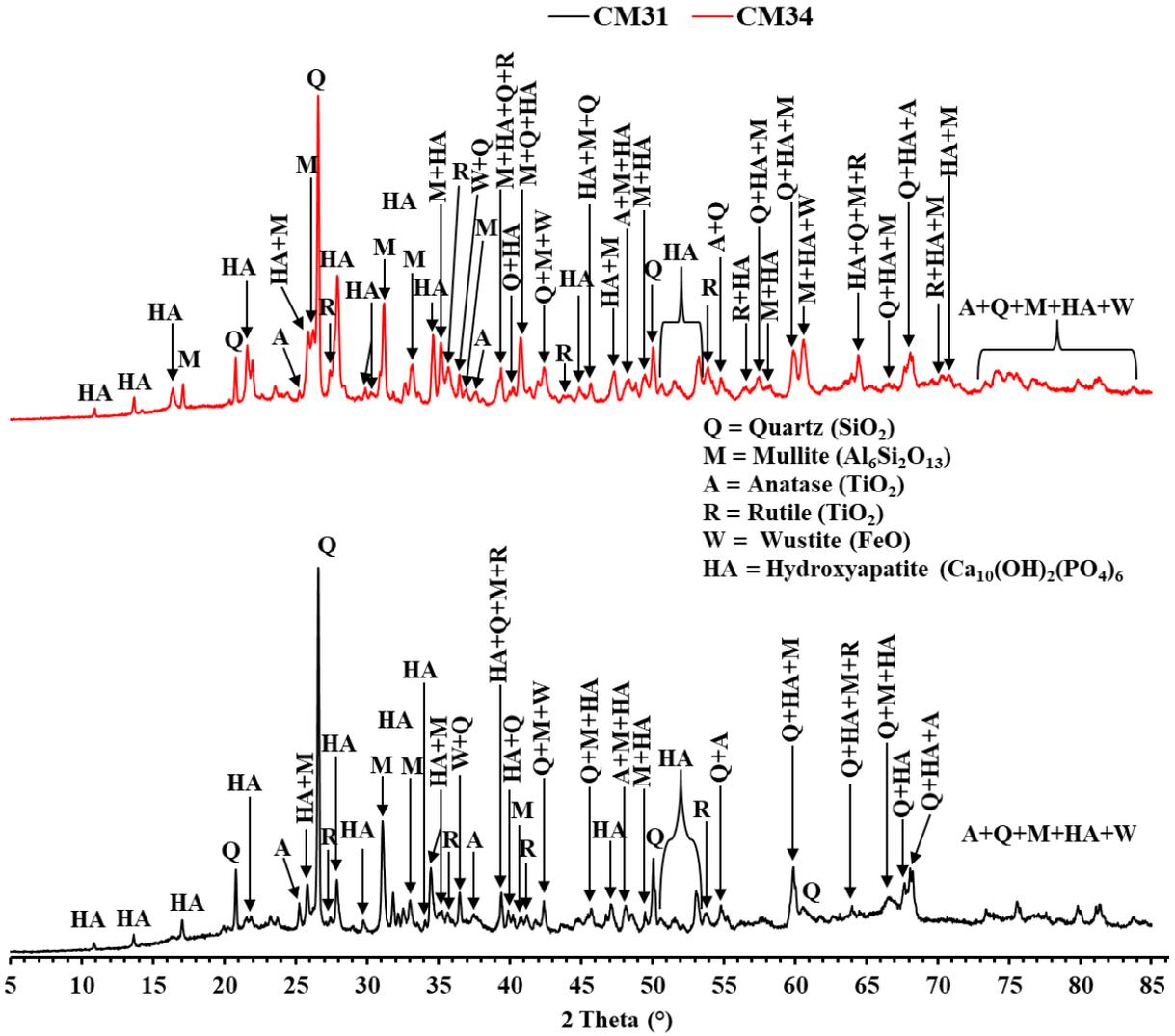
Cependant, les autres supports élaborés uniquement ou partiellement avec OB comme agent porogène sont constitués de mullite à 1000°C. De ce résultat découle l'hypothèse selon laquelle l'hydroxyapatite de calcium pourrait agir dans le sens de favoriser la réorganisation structurale de la métakaolinite. Le Tableau XIX regroupe toutes les phases minérales observées par diffraction de rayons X des supports d'essai. La présence du rutile dans les supports membranaires d'essai est due à la transformation progressive de l'anatase avec la montée de la température. Ce phénomène est observé à travers la diminution des raies à 3,52 et 2,38 Å de l'anatase et l'augmentation des raies à 3,25 et 1,69 Å du rutile.

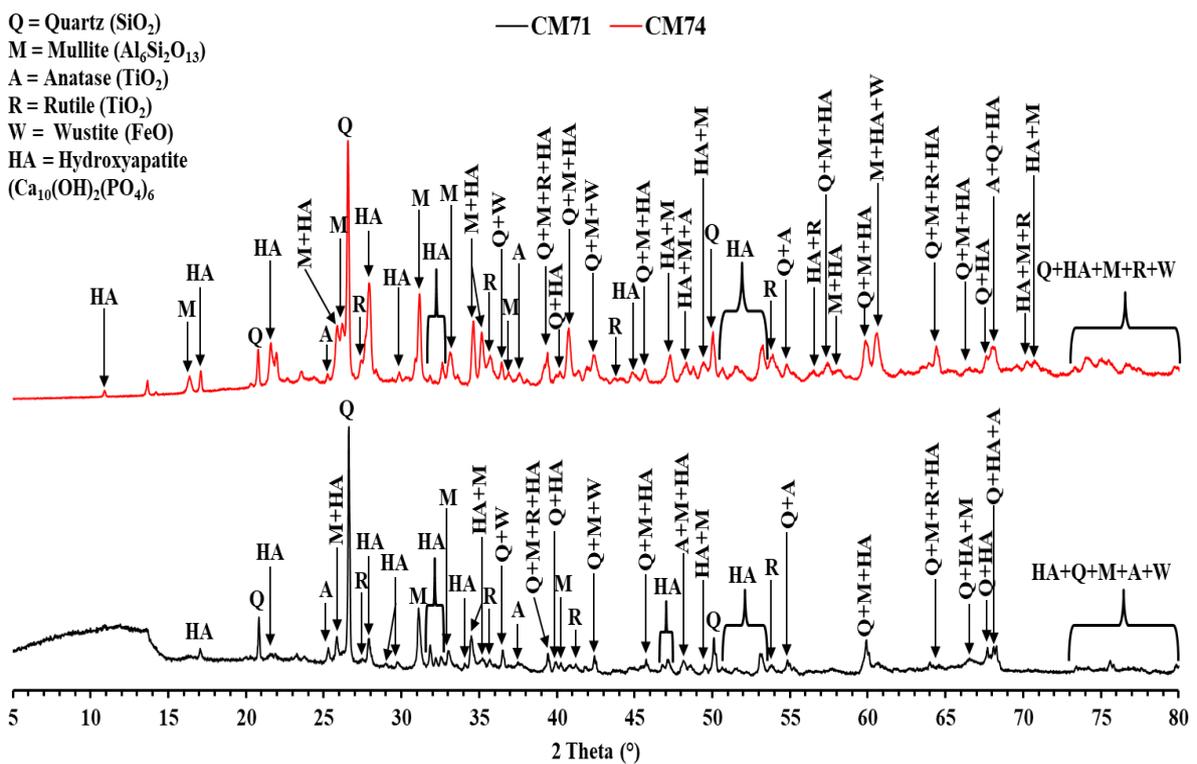
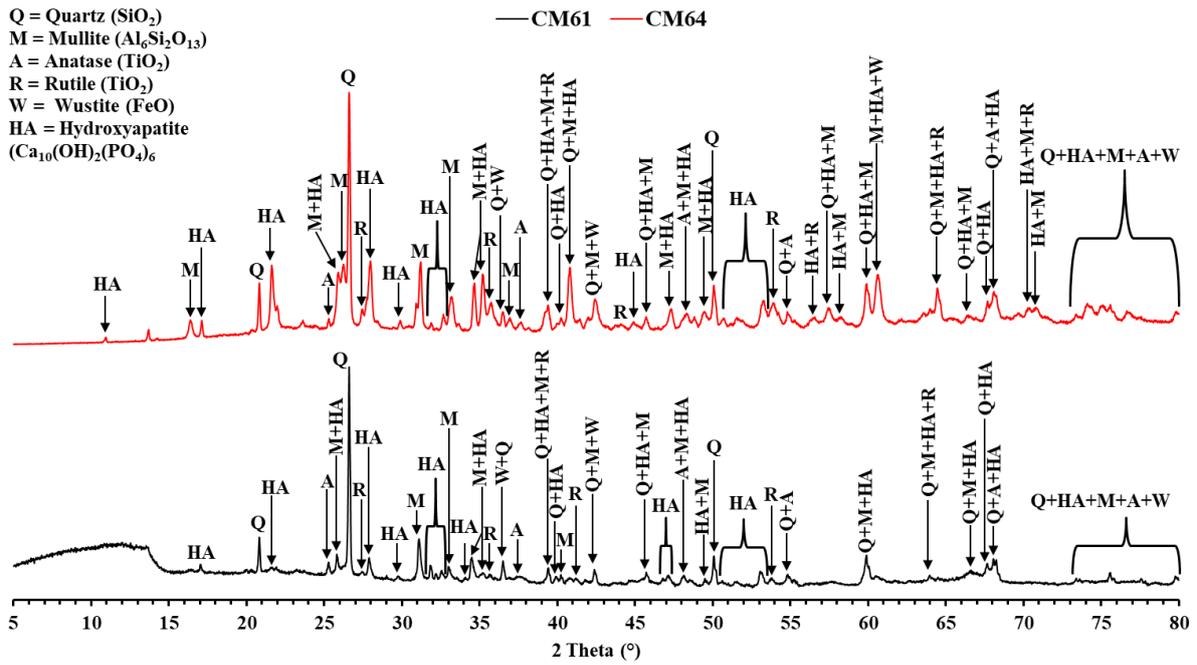
Tableau XIX. Différentes phases minérales apparaissant dans les supports d'essai.

Minéraux	Quartz SiO ₂	Mullite Si ₂ Al ₆ O ₁₃		Anatase TiO ₂	Rutile TiO ₂	Wustite FeO	Hydroxyapatite Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₄
		1000°C	1150°C				
N° fiche ASTM	05-490	01-0613	15-0776	71-1166	65-0190	74-1880	74-0565
Principales raies (Å)	3,34 ; 4,25 ; 1,82	3,42 ; 3,39 ; 2,21	3,39 ; 3,43 ; 2,21	3,52 ; 1,89 ; 2,38	3,25 ; 1,69 ; 2,49	2,14 ; 2,47 ; 1,51	2,81 ; 2,72 ; 2,77









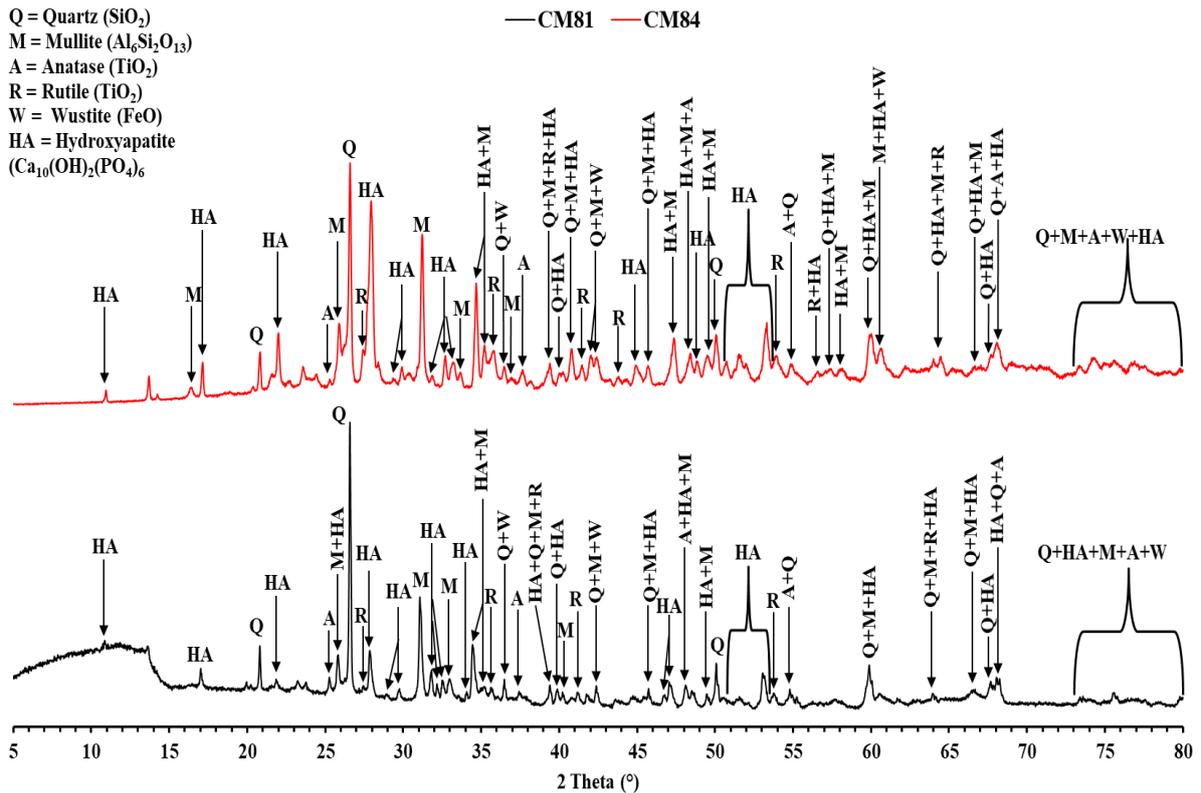


Figure 49. Diffractogrammes de rayons X des supports céramiques d'essai

III.2.1.2. Microstructure des supports d'essai

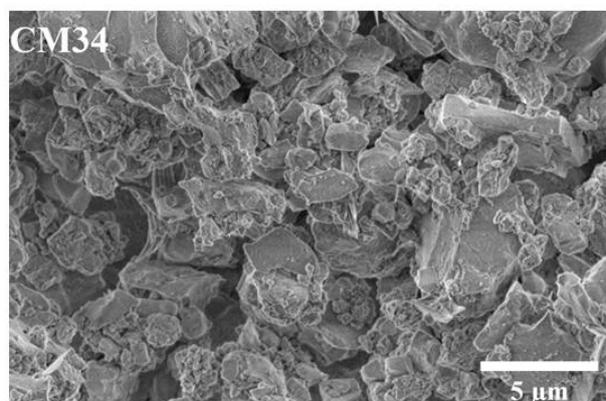
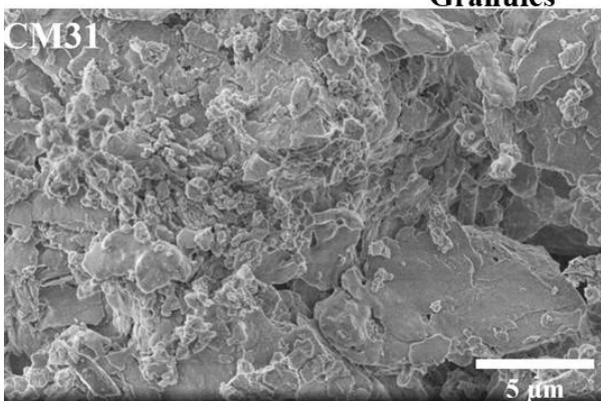
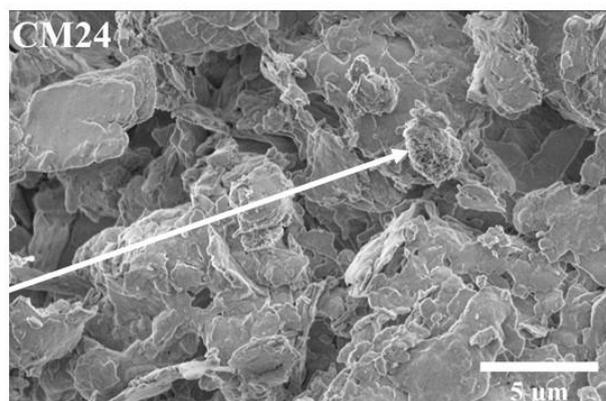
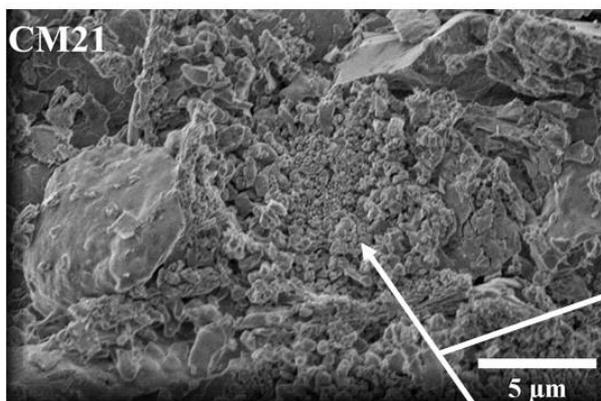
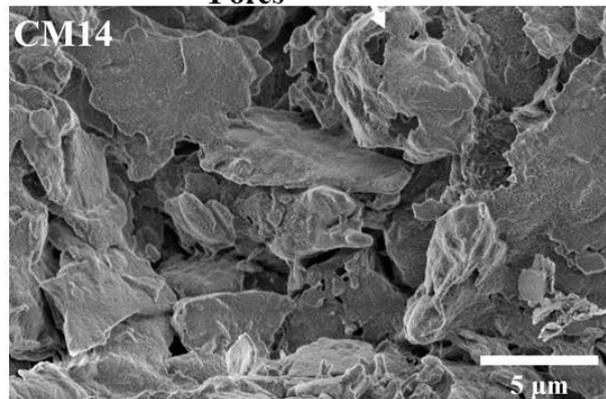
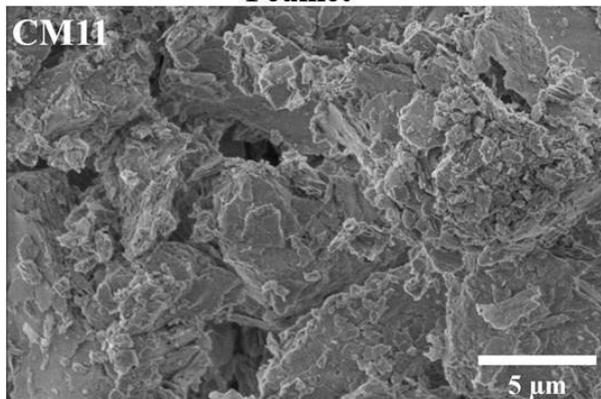
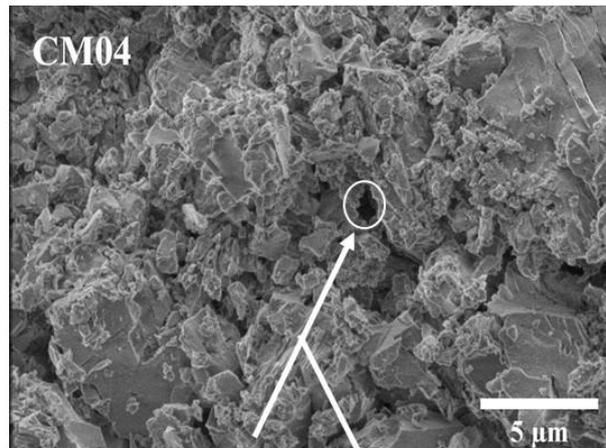
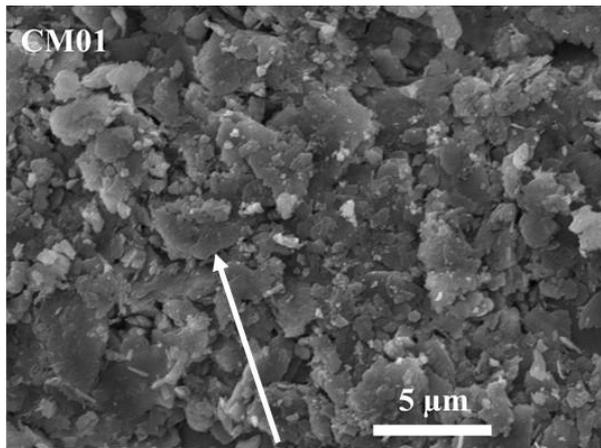
a) Morphologie de la surface des supports d'essai observée par MEB

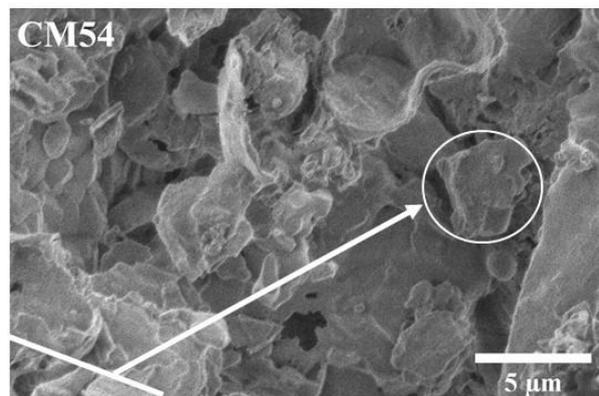
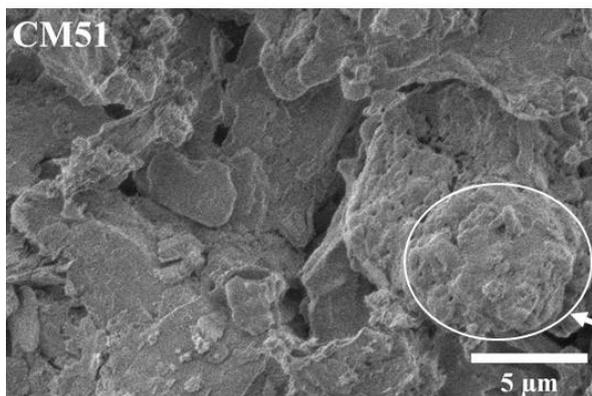
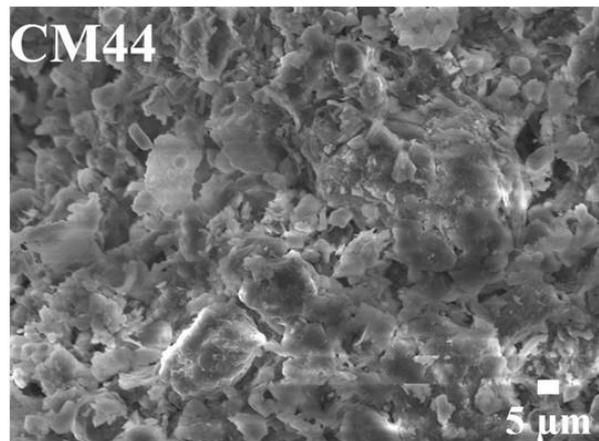
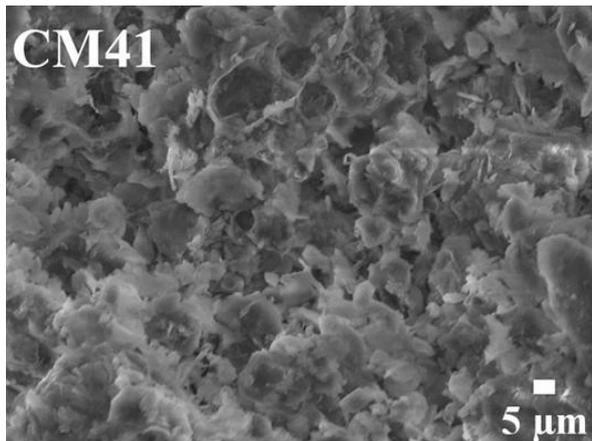
La microscopie électronique à balayage est effectuée afin d'observer la morphologie des supports membranaires (Figure 50). Les pores observés sont de taille et géométrie variées (sphériques, tortueux et polygonaux). Les images MEB des supports d'essai ne présentent aucun défaut à la surface. L'absence des défauts surfaciques n'exclut pas la présence de ces derniers à l'intérieur du support. La présence des défauts internes (fissures) aura un impact sur la résistance des supports.

Le support de référence CM0 présente une faible densification et une structure bien poreuse à 1000°C. À 1150°C des contacts intergranulaires se forment ; ce qui conduit à l'augmentation de la densification du support. Les supports CM1 et CM4 qui contiennent

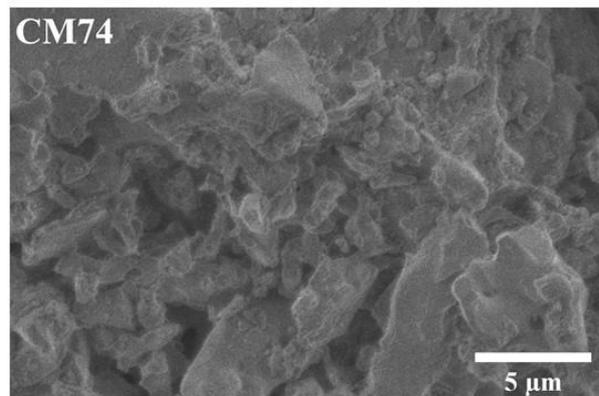
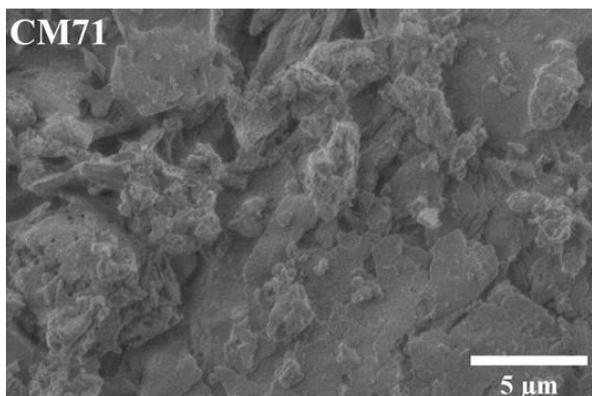
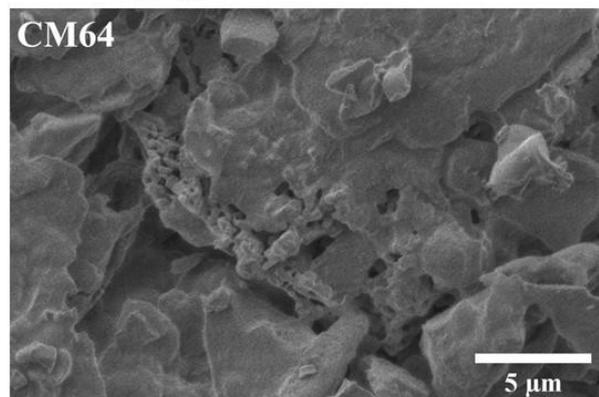
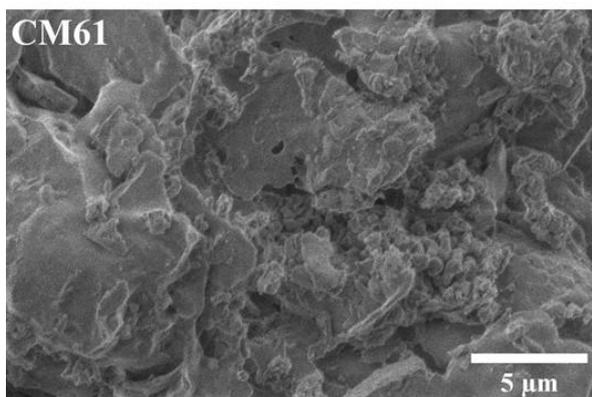
uniquement de l'amidon de manioc comme agent porogène (20% et 30% respectivement) présente des structures très poreuses et des contacts intergranulaires très faibles à 1000°C et 1150°C. Les pores observés ont des tailles plus grandes que ceux de CM0. Les supports CM2 et CM6 formulés à partir des proportions égales d'agents porogènes présentent de nombreux granulés, des faibles contacts intergranulaires, et une large distribution des tailles des pores à 1000°C. Les contacts intergranulaires deviennent plus accentués à 1150°C et par conséquent, il se forme des agrégats de grandes tailles. Cette densification à 1150°C n'a pas empêché la formation des pores. L'état de surface de CM5 (20% d'AM et 10% d'OB) présente des agrégats à 1000°C et 1150°C. Ces agrégats sont plus denses à 1150°C et les pores observés sont de géométrie polygonale. Cependant CM7 (10% d'AM et 20% d'OB) présente des agrégats plus denses que CM51 et CM54. Cette densification des supports CM71 et CM74 les rend plus solide malgré la présence de multiples pores aux tailles diverses. Cette solidité serait due la présence de l'hydroxyapatite de calcium qui est le minéral essentiel de la cendre d'os de bovin et joue aussi le rôle de liant bien qu'il soit utilisé comme agent porogène. Les supports CM3 et CM8 (20% et 30% d'OB respectivement) ont une structure poreuse à 1000°C et dense à 1150°C. Malgré la présence des pores, ces supports sont plus denses que ceux obtenus sur la base des autres formulations. Cette forte densité des supports CM3 et CM8 confirme le rôle de liant que joue la cendre d'os de bovin.

La morphologie des différents supports montre selon l'état de densification et la présence des pores que la température idéale pour le traitement thermique est 1150°C. Les spécimens qui contiennent uniquement la cendre d'os de bovin comme agent porogène sont plus denses que ceux élaborés à base d'amidon de manioc ou de mélange des deux agents porogènes. Ainsi, l'amidon de manioc est un meilleur agent porogène que la cendre d'os de bovin qui contribue plus à la densification du support malgré la formation de plusieurs pores ouverts à la surface.





Agréats



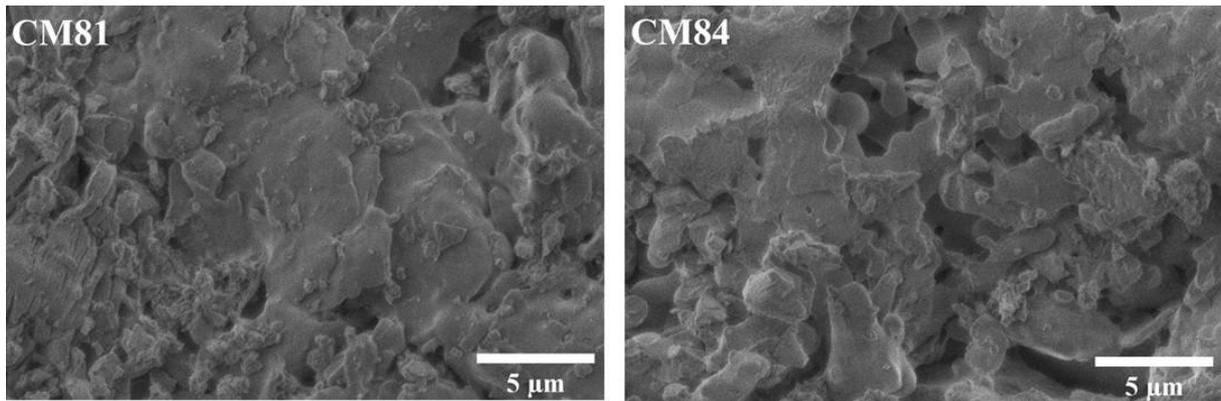


Figure 50. Images MEB des supports membranaires cuits à 1000°C et 1150°C

b) Tailles des pores des supports d'essai

Le logiciel Image J a été utilisée pour mesurer les tailles des différents pores ouverts qui apparaissent à la surface des supports (Figure 51). Les tailles moyennes des pores (Figure 52) sont calculées en utilisant l'équation (16) paragraphe II.2.2.4 (chapitre II). Les supports membranaires CM1 ont les tailles moyennes des pores les plus élevées (0,23 μm à 1000°C et 0,22 μm à 1150°C). La distribution des tailles est comprise entre [0,15 ; 0,34] μm (pour CM11) et [0,11 ; 0,34] μm (pour CM14). Les supports élaborés par mélange des deux agents porogènes (CM2, CM5, CM6 et CM7) ont des tailles moyennes des pores comprises entre [0,20 ; 0,17] μm . Pour ces supports, la taille des pores diminue légèrement avec l'augmentation du taux de cendre d'os de bovin. Les supports CM71 et CM74 ont les distributions de tailles des pores les plus faible ; tandis que les supports CM2 et CM5 ont les distributions des tailles des pores les plus élevées. Les supports CM3 et CM8 ont les tailles des pores les plus faibles par rapport aux autres supports. Les pores de CM3 ont une distribution de taille comprise entre [0,11 ; 0,23] μm pour CM31 et [0,10 ; 0,25] μm pour CM34 ; tandis que CM8 a une distribution des tailles des pores comprise entre [0,13 ; 0,29] μm pour CM81 et [0,12 ; 0,29] μm pour CM84. Ces résultats confirment le rôle secondaire de liant que joue OB dans la formulation des supports ; car la cendre d'os de bovin contribue au rétrécissement des pores. Les supports de référence

CM01 et CM04 ont des tailles moyennes des pores proches de celles des supports contenant un mélange d'agent porogène soit 0,20 μm pour CM01 et 0,19 μm pour CM14. Les faibles tailles des pores sont aussi dues à la faible distribution granulométrique des matériaux (Figures, 44 à 47). Le contact intergranulaire pendant la cuisson est plus rapide et la formation des agrégats qui en résulte contribue à la réduction de la taille des pores. Les résultats obtenus montrent que les pores ont des tailles moyennes comprises entre 0,15 μm et 0,23 μm . Les pores ainsi formés sont de la famille des macropores et les supports concernés peuvent par conséquent être utilisés pour la microfiltration (Figure 14).

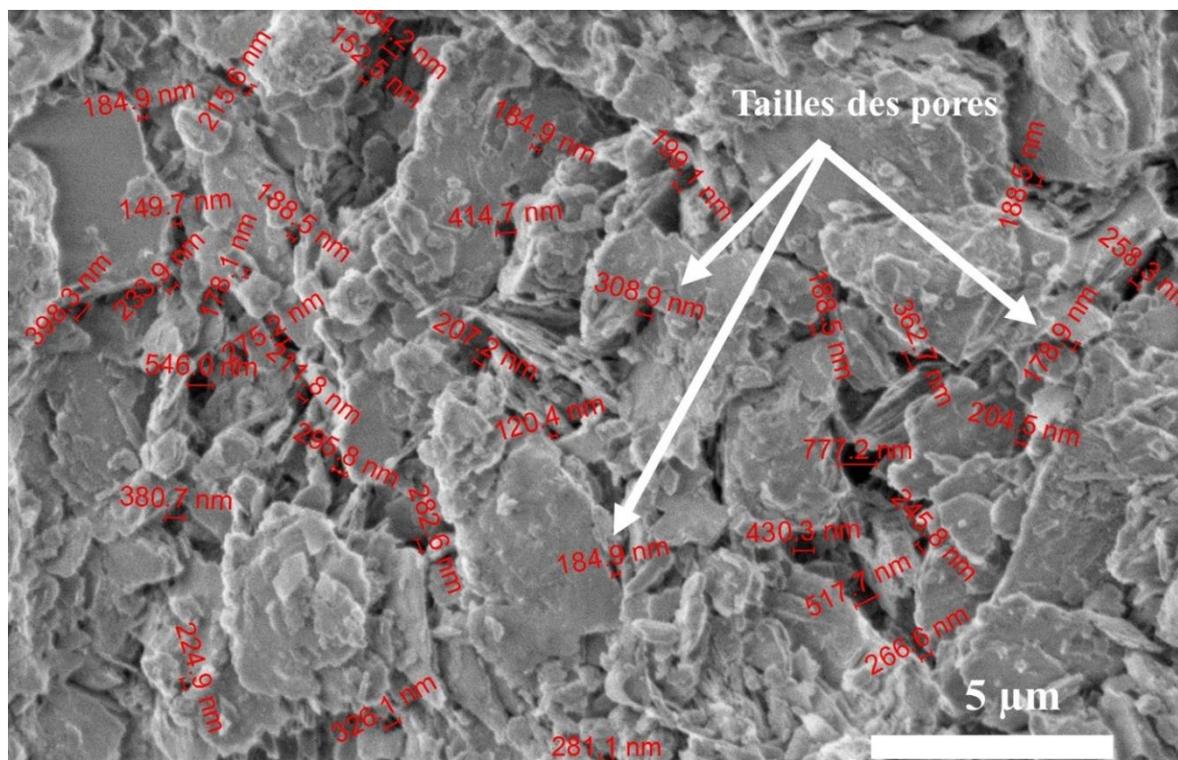


Figure 51. Exemple des tailles des pores mesurée à l'aide de la fonction « Ruler » du MEB

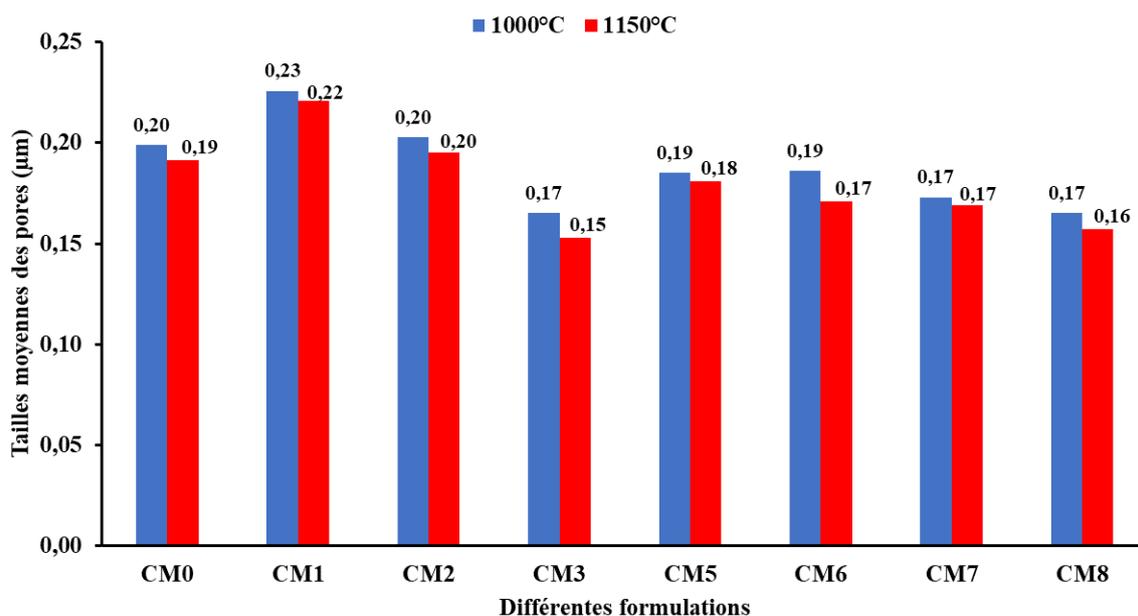


Figure 52. Tailles moyennes des pores des supports traités thermiquement à 1000°C et 1150°C

III.2.1.3. Retrait à la cuisson et perte de masse

Le retrait à la cuisson est mesuré sur le diamètre des différents supports. De façon générale les retraits à la cuisson sont inférieurs à 7,07%. Les résultats obtenus montrent que le retrait à la cuisson augmente avec la température de cuisson des supports (Figure 53b). Les pertes de masse obtenues sont comprises entre 11,88 (CM81) et 30,14% (CM14) (Figure 53a) et ne sont pas influencées par la température de cuisson. Ce résultat confirme ceux obtenus par ATG des matériaux argileux (Figures 40 et 41).

Les supports élaborés avec plus d'amidon de manioc (CM5 avec 20% d'amidon contre 10% d'os de bovin) ou uniquement ce dernier (CM1 avec 20% d'amidon contre 0% d'os de bovin) comme agent porogène présentent des valeurs élevées de perte de masse et de retrait. Pour CM1, la perte de masse est comprise entre 29,39% et 30,14% et retrait sur le diamètre compris entre 4,05% et 7,07% tandis que CM5 a une perte de masse comprise entre 29,22% et 29,78% ; et un retrait sur le diamètre compris entre 4,13% et 6,27%. Les faibles pertes de masse

observées sur les supports contenant uniquement de l'os de bovin comme agent porogène (CM3 et CM8) sont probablement dues à la perte de masse considérable de OB lors de son prétraitement thermique à 700°C. Le support de référence a une perte de masse légèrement élevée par rapport au support contenant uniquement OB comme agent porogène et une perte de masse très faible par rapport aux autres supports membranaires. De ces résultats, l'on observe que quel que soit la température, la perte de masse est relativement plus élevée pour les supports contenant uniquement l'amidon de manioc ou le mélange AM + OB (avec %AM > %OB) que ceux contenant uniquement l'os de bovin ou le mélange AM + OB (avec %OB > %AM). Ceci est dû au fait que l'amidon serait entièrement consommé lors de la cuisson des supports tandis que la cendre d'os de bovin perd très peu de sa masse lors de cette cuisson. Cette faible perte de masse est liée à la stabilité thermique de l'hydroxyapatite et au rôle de liant que joue la cendre d'os de bovin.

Par ailleurs, les faibles granulométries des matières premières (Figures 44 à 47) ont influencé significativement le retrait à la cuisson et la perte de masse. En effet, la chaleur se propage plus rapidement dans les supports constitués des particules de très petites tailles ; ce qui a pour conséquence une perte de masse et un retrait à la cuisson élevés. Les valeurs élevées de perte de masse sont aussi dues à la présence de la kaolinite, de la goethite (Figures 33 et 34) et de la matière organique dans les matériaux argileux MY3 et KG. La déshydroxylation de la kaolinite et de la goethite (Figures 40 et 41) est un phénomène qui contribue significativement à la perte de masse. Cette déshydroxylation est suivie de la réorganisation structurale de la métakaolinite qui, selon la thermodynamique de MY3 et KG (Figures 42 et 43), contribue au retrait à la cuisson.

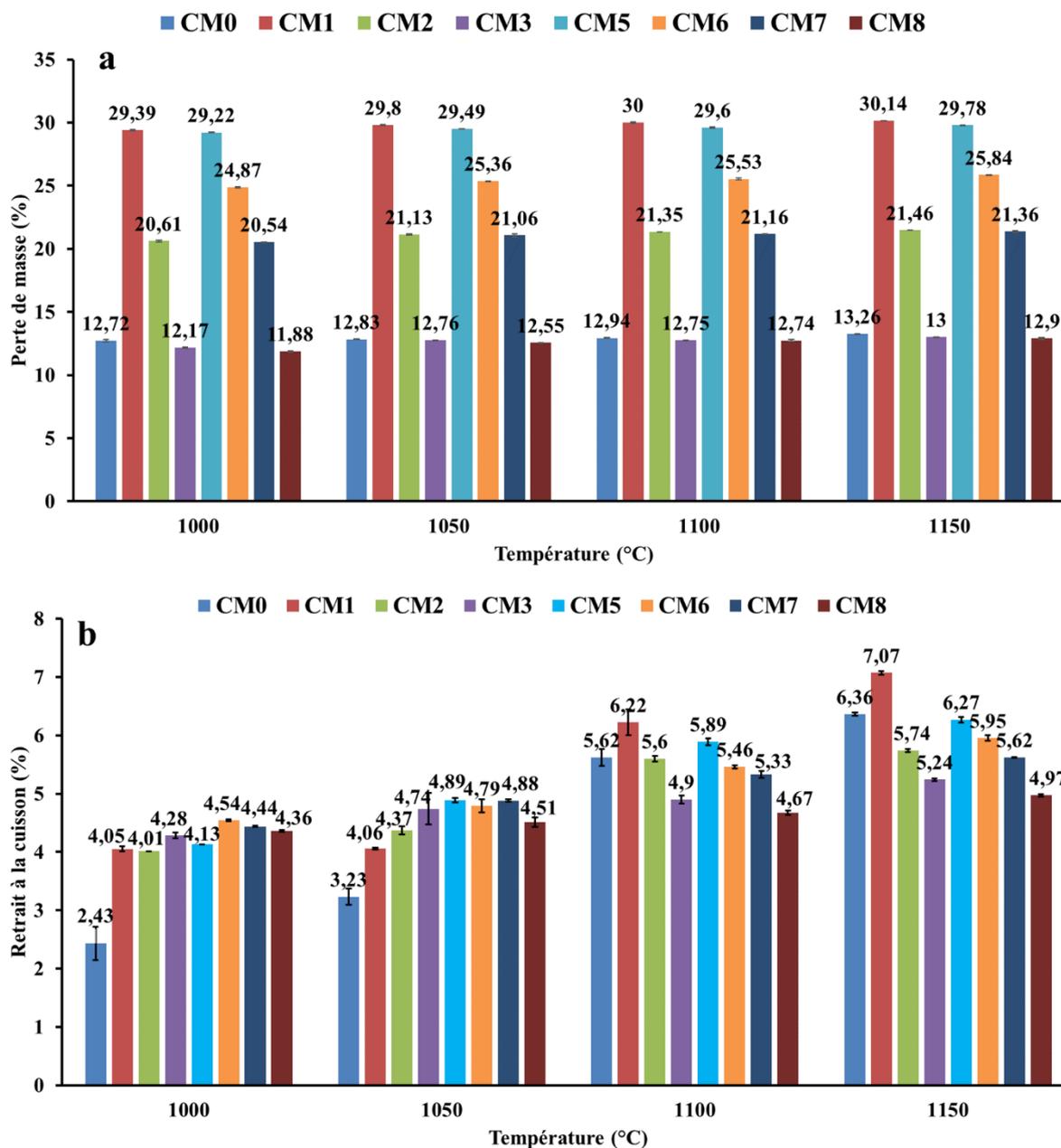


Figure 53. Perte de masse (a) et retrait à la cuisson (b) des supports d'essai

III.2.1.4. Porosité ouverte, absorption d'eau et masse volumique apparente

Les supports de référence CM0 ont des porosités ouvertes (P_o) comprises entre 39,86% (à 1000°C) et 31,83% (à 1150°C) (Figure 54). Pour ces supports, la porosité diminue avec l'augmentation de la température de cuisson. À chaque température, les supports de référence devraient avoir une porosité et une absorption d'eau (Abs) inférieures à celles des supports contenant l'un ou les deux agents porogènes. Cette hypothèse est juste pour les supports CM1,

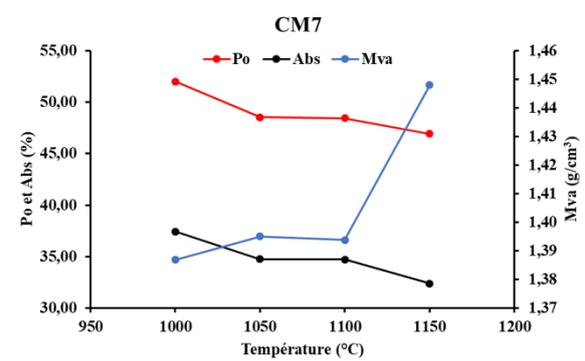
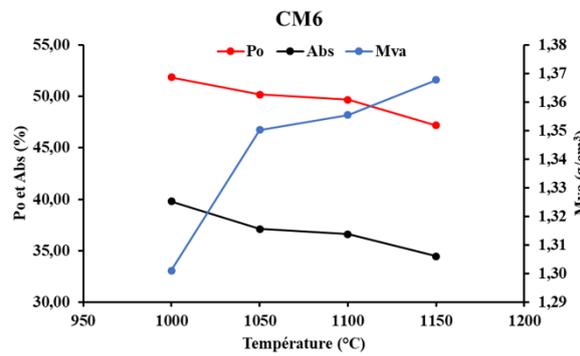
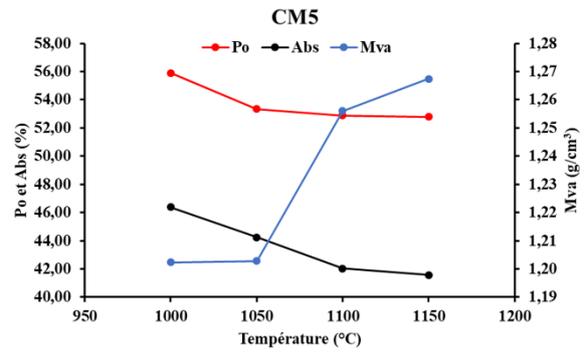
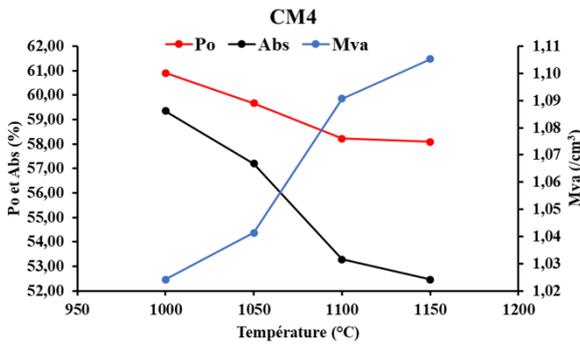
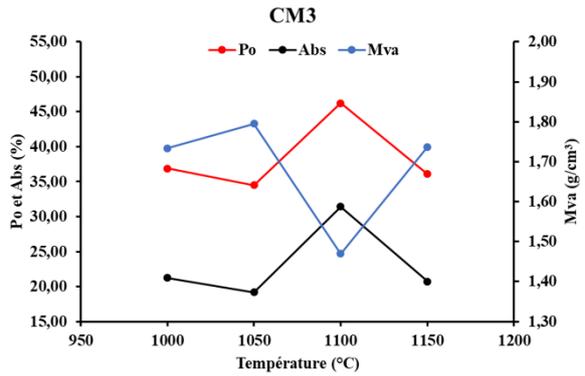
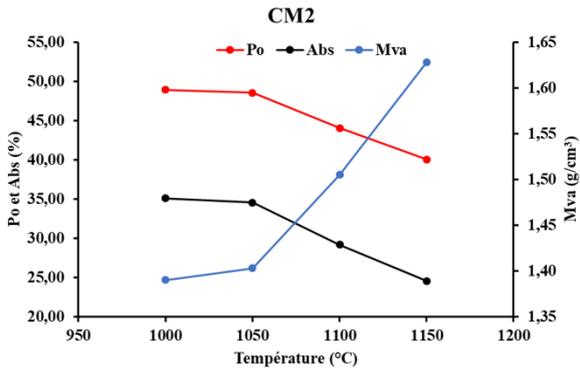
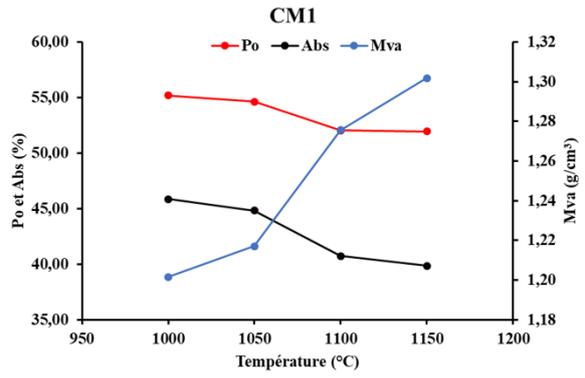
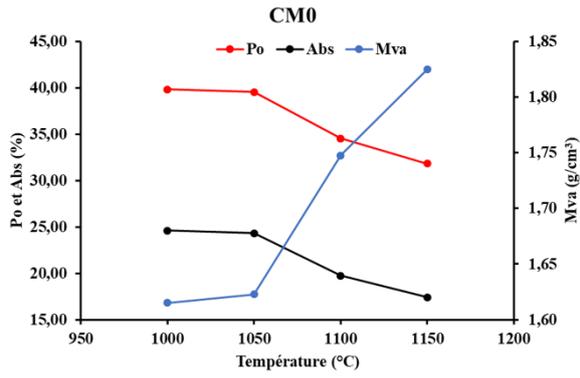
CM2, CM4, CM5, CM6 et CM7. Les valeurs de porosité et d'absorption d'eau de ces supports sont supérieures à celles des supports de référence quelle que soit la température considérée ; ce qui se traduit par des valeurs plus élevées des masses volumiques apparentes (M_{va}) des supports de références (CM0) par rapport celles des supports ci-dessus (Figure 54).

Les supports CM3 (contenant 20% de OB exclusivement) ont les porosités et absorptions d'eau inférieures à celle de CM0 à 1000°C et 1050°C. La valeur élevée de la porosité de CM33 (46,25%) peut être due à un défaut de structure (fissure interne par exemple) (Figure 50). Les supports CM8 (contenant 30% de OB exclusivement) ont des porosités et absorptions d'eaux très proche de celles des supports CM0 à 1000°C et 1050°C ; et légèrement supérieures à celles des supports CM0 à 1100°C et 1150°C (Figure 54). De ces résultats, l'on peut déduire que l'os de bovin prétraité thermiquement à 700°C ne contribue pas efficacement à la formation des pores par rapport à l'amidon de manioc. Par ailleurs, les supports CM8 (30% OB) ayant des porosités supérieures à celles des supports CM3 (20% OB), l'on pourrait en déduire que l'augmentation de la proportion de OB dans la formulation des supports contribue légèrement à la croissance de la porosité. Cette faible croissance de la porosité ouverte en fonction du taux de OB serait due à la déshydroxylation de l'hydroxyapatite. En effet, la déshydroxylation de l'hydroxyapatite se traduit par un dégagement de H₂O (gaz) qui contribue à la formation des pores dans la structure de la membrane. Ainsi, l'augmentation du taux de OB conduit naturellement à l'augmentation de la quantité de H₂O gazeux dégagée et par conséquent à la croissance de la porosité ouverte.

Les supports élaborés à base d'amidon de manioc exclusivement (CM1 et CM4) et d'un mélange d'amidon et d'os de bovin (CM2, CM5, CM6 et CM7) ont des porosités plus élevées en général et particulièrement ceux ne possédant pas de OB ou en proportion faible par rapport à AM. Ces résultats montrent que l'amidon de manioc est meilleur agent porogène que la cendre d'os de bovin. Ce caractère porogène de AM est en accord avec les résultats de l'analyse

chimique. La valeur élevée de la perte au feu (Tableau XI) exprime l'aptitude de AM à être consommé entièrement lors de la cuisson. Cette combustion se traduit par un dégagement de CO₂ qui s'accompagne de la formation des pores. Ce caractère de AM serait à l'origine de la fragilité des supports CM4 ; car la formation progressive et abondante des pores lors de la cuisson aurait empêché la formation des liaisons entre les grains et par conséquent la densification du matériau.

À l'exception des supports CM3, la porosité des autres supports décroît avec l'augmentation de la température de cuisson. Les valeurs obtenues sont similaires à celles rencontrées dans la littérature. À titre d'exemple, Arzani *et al.* (2018) [115] ont obtenu 50.9% de porosité, Rekik *et al.* (2016) [50] ont obtenu des porosités comprises entre 35% et 49%, Saffaj *et al.* (2006) [14] ont obtenu des valeurs comprises entre 37% et 50%, Talidi *et al.* (2011) [6] ont élaboré des membranes avec des porosités allant de 31% à 47%. Par comparaison de ces valeurs issues de la littérature à celles des supports d'essai, l'on en déduit que les températures de cuisson sont acceptables et sous réserve des autres propriétés (résistance mécanique à la flexion et perméabilité), ces formulations peuvent être utilisées pour l'élaboration des supports membranaire ou des membranes isotropes.



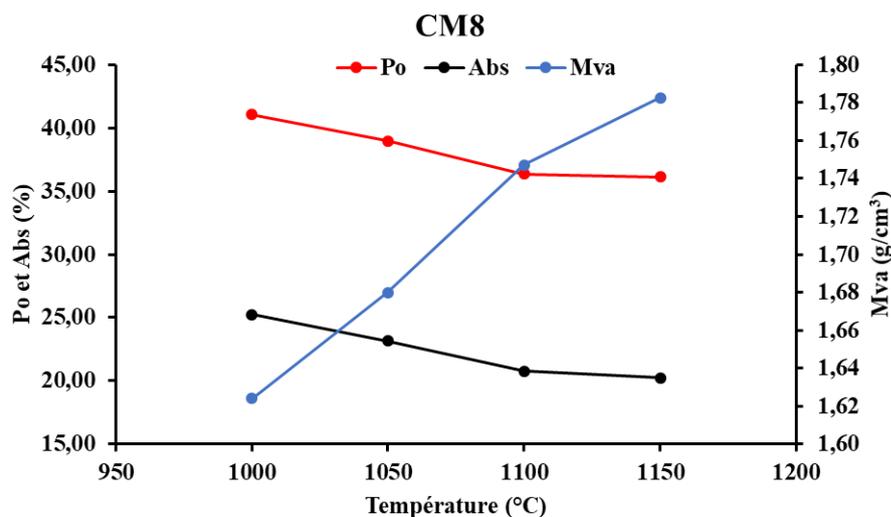
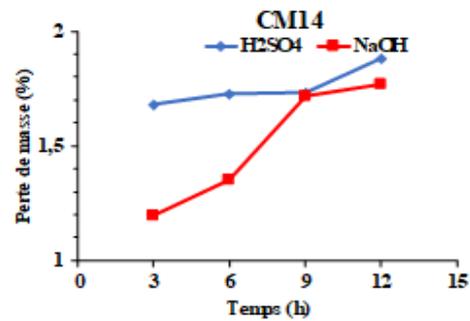
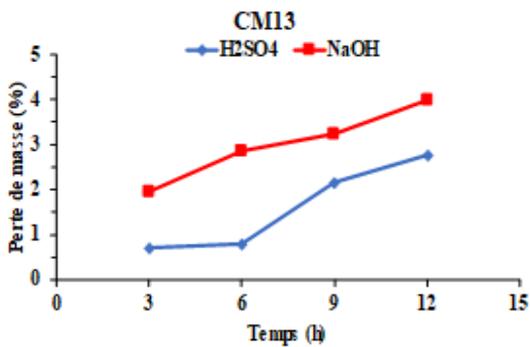
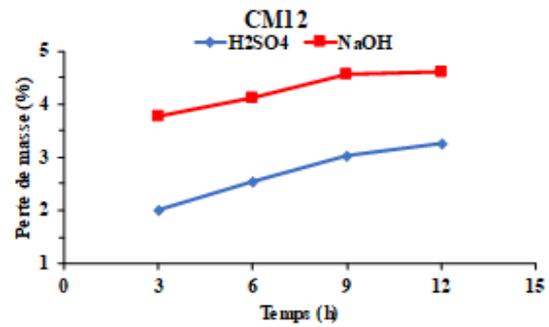
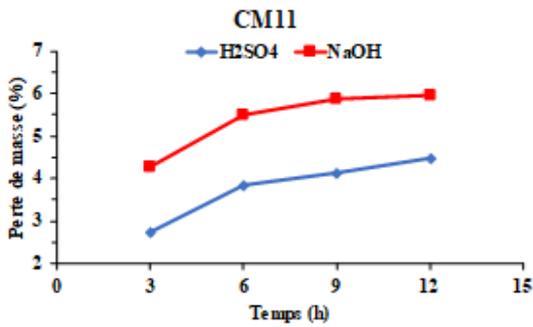
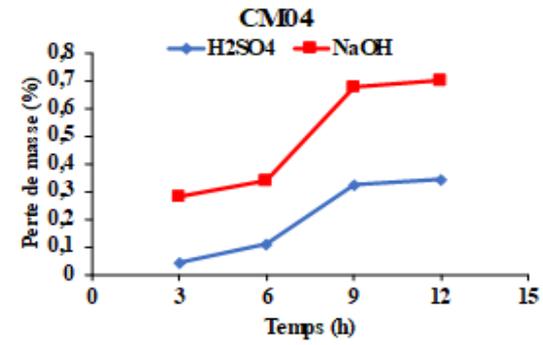
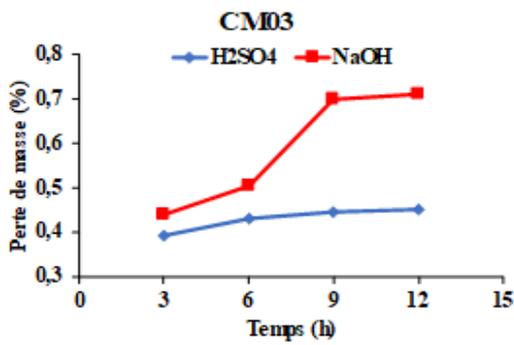
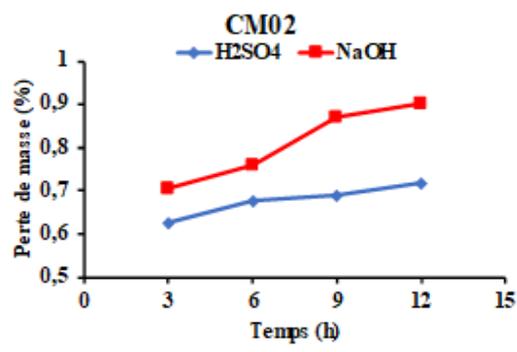
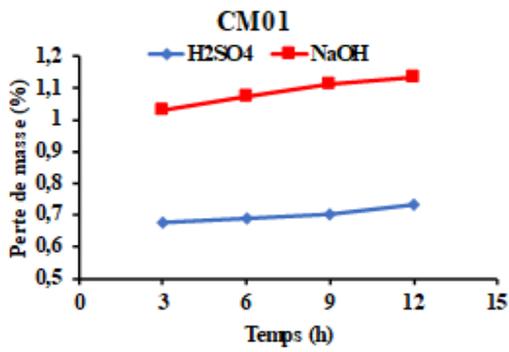


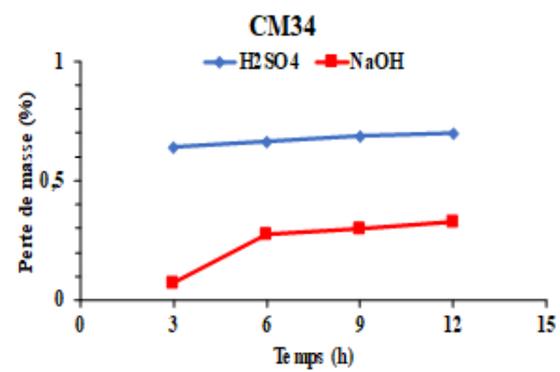
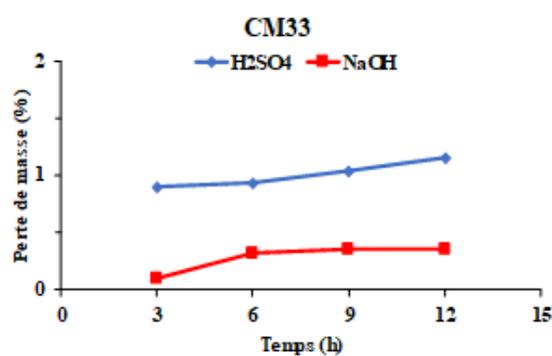
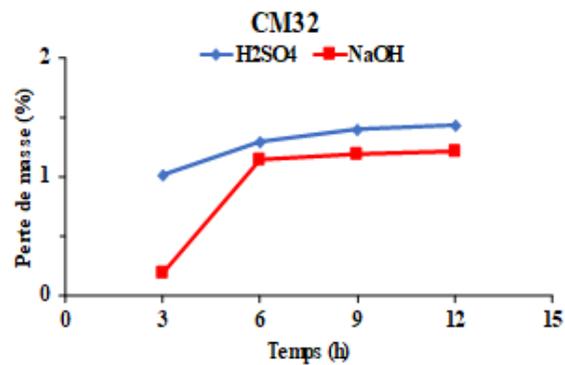
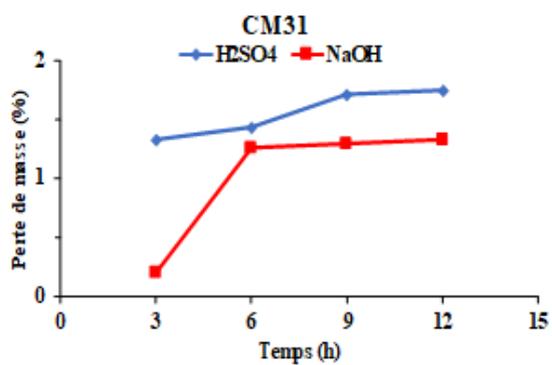
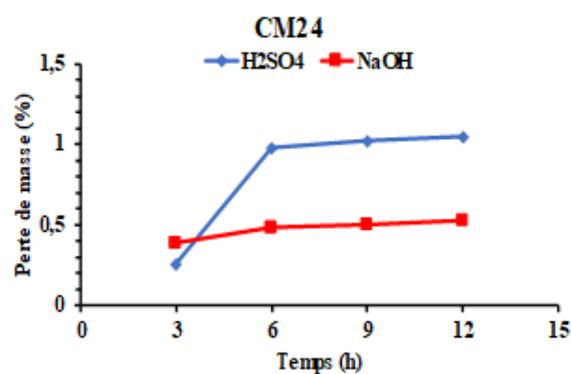
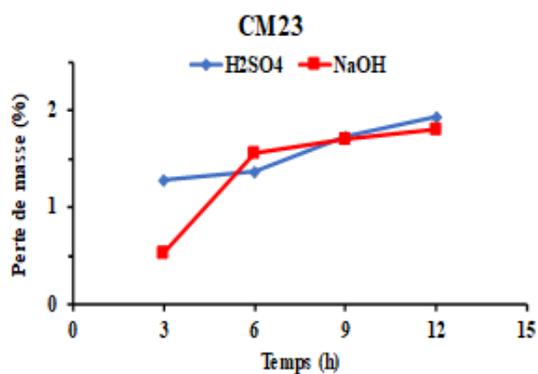
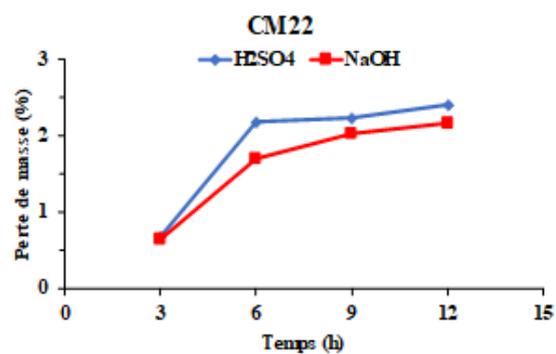
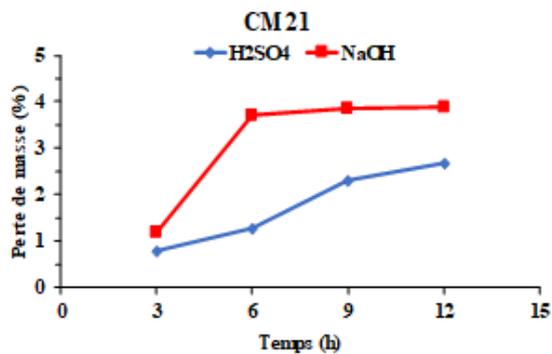
Figure 54. Porosité ouverte (Po), absorption d'eau (Abs) et masse volumique apparente (Mva) des supports d'essai.

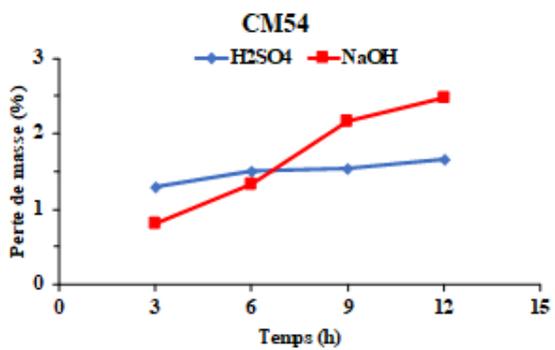
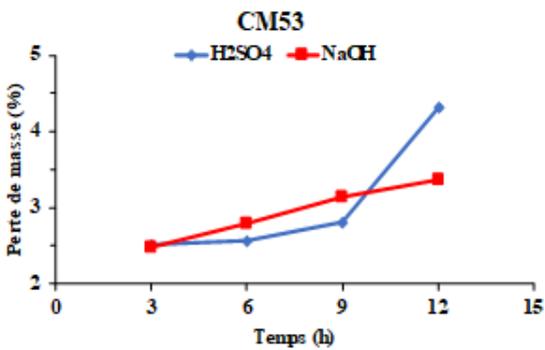
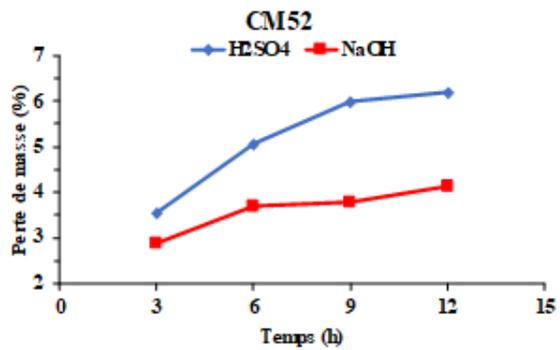
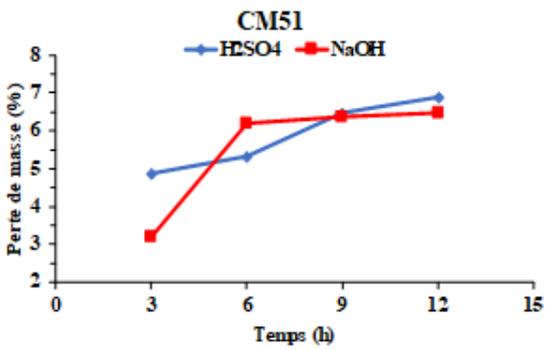
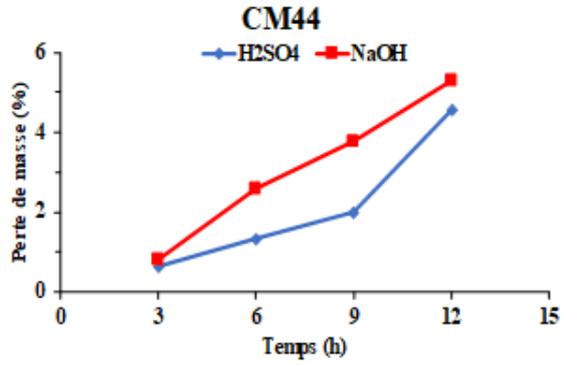
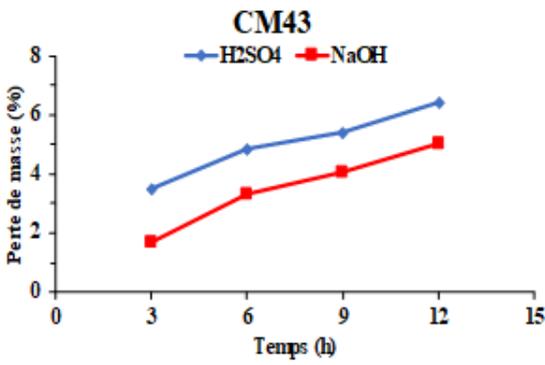
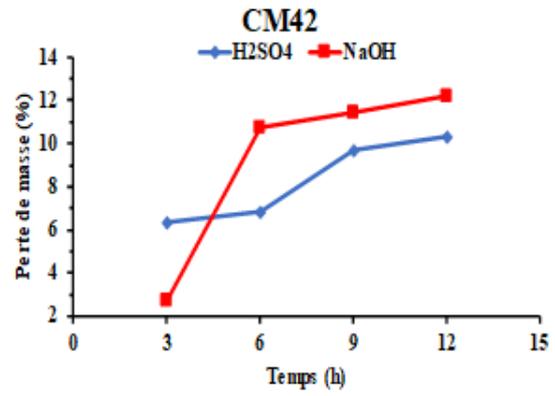
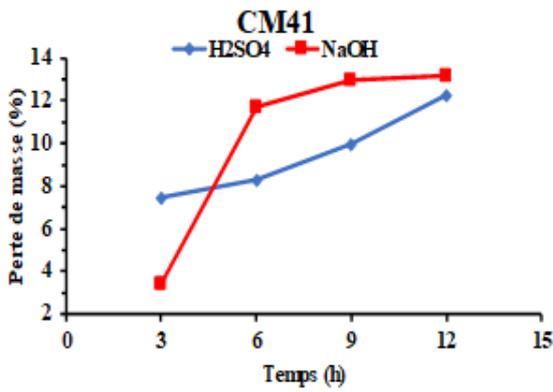
III.2.1.5. Résistance à la corrosion.

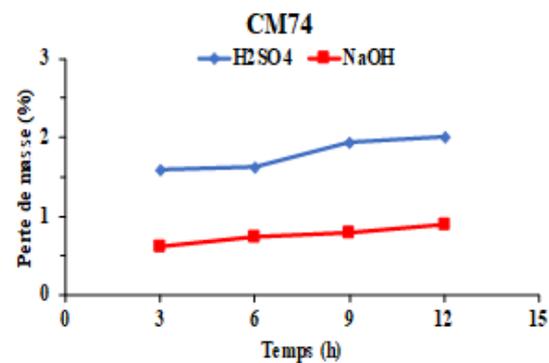
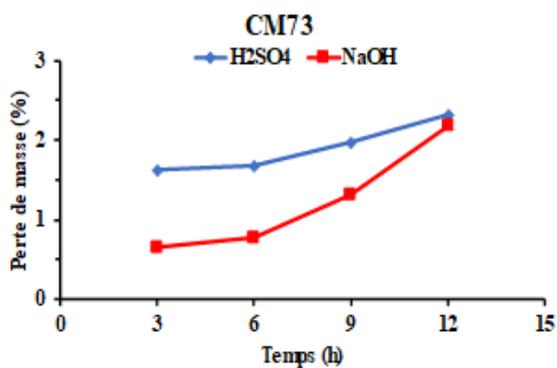
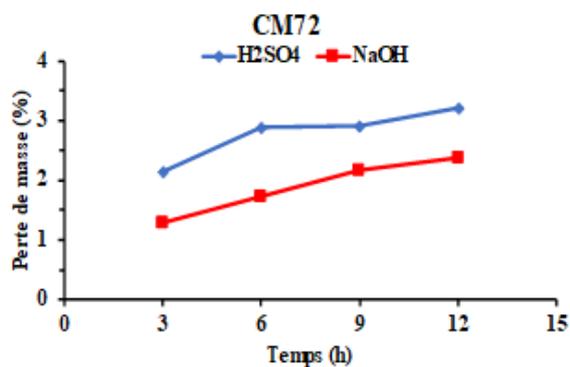
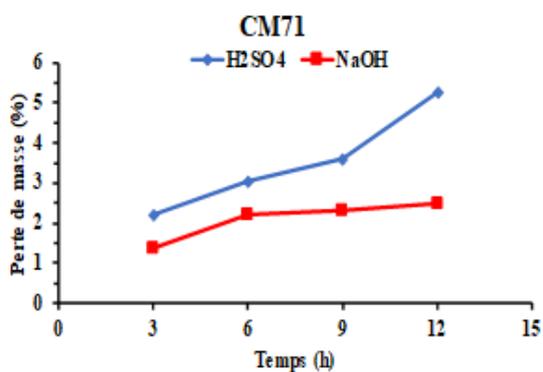
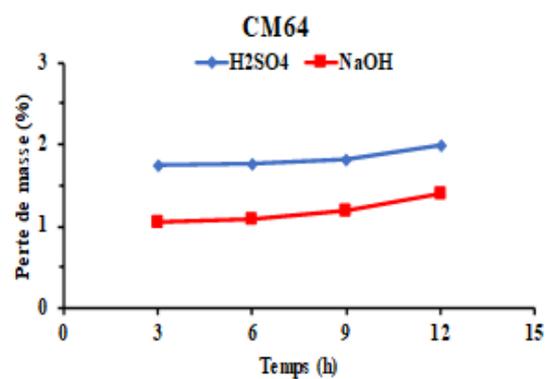
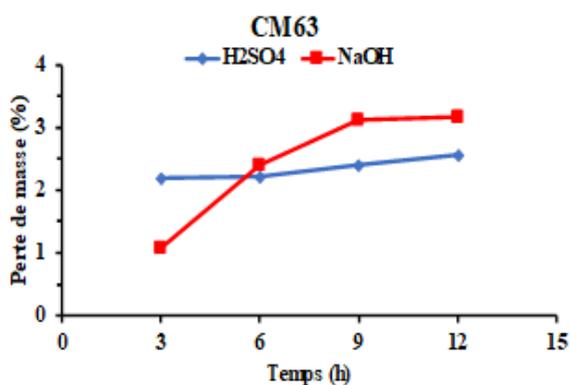
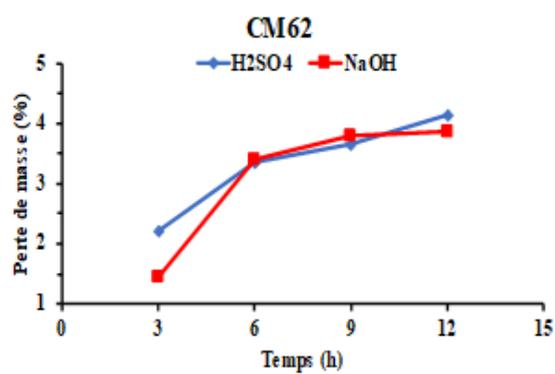
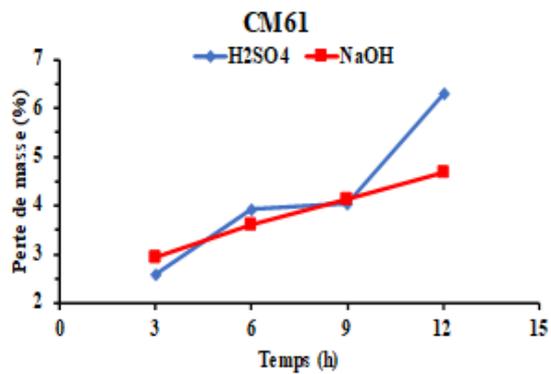
La perte de masse due à la corrosion par attaque acide ou basique est proportionnelle au temps et inversement proportionnelle à la température de cuisson (Figure 55). La corrosion des supports membranaires élaborés est aussi fonction du milieu réactionnel (acide ou basique). La perte de masse la plus élevée (13,15%) est obtenue par attaque basique de CM41 pendant 12h ; ce support contient en majorité du SiO_2 (contenu dans le quartz et la mullite) (Figure 49) qui est un oxyde acide et réagit donc aisément en milieu basique. La plus faible corrosion (0,04%) est obtenue par attaque acide de CM04 pendant 3h. Les résultats obtenus montrent que malgré la minéralogie des supports membranaires, les plus poreux (faible masse volumique) sont les plus corrodés par attaque chimique et les moins poreux ont un taux de corrosion faible par rapport aux autres. Les supports membranaires présentent des surfaces poreuses (Figure 50), qui facilitent l'accessibilité de leurs structures internes par les réactifs (acide et base) et par conséquent augmentent leur réactivité.

Le type d'agent porogène utilisé influence la corrosion des supports par attaque chimique. L'amidon de manioc développe plus de pores que la cendre d'os de bovin et les supports CM1 et CM4 (20 et 30% AM respectivement) présentent des pertes de masse plus élevées que CM3 et CM8 qui ont pour agent porogène OB (20 et 30% respectivement). Les pores développés par les agents porogènes (AM et OB) facilitent la circulation des solutions (acide et basique) à l'intérieur des supports membranaires et par conséquent les réactions acido-basiques possibles. L'amidon de manioc est entièrement consommé pendant la cuisson et se dégage sous forme de CO_2 et H_2O ; et la cendre d'os de bovin est partiellement consommée par combustion au cours de la cuisson. Les supports ayant uniquement OB (CM3 et CM8) et en majorité OB (CM7) comme agent porogène (Tableau VII) ont une faible résistance chimique lors des attaques acide. Cette observation est la même pour les supports CM2 et CM6 élaborés à base des mélanges en proportion égale d'agents porogènes. Ceci est dû au fait que la cendre d'os de bovin restant dans le support après cuisson est constituée essentiellement d'hydroxyapatite de calcium qui est de nature basique. La présence de cet oxyde dans un support favorise donc les attaques acides au détriment des attaques basiques. À l'exception de CM4 qui présente des valeurs élevées de taux de corrosion, les autres supports élaborés ont des résistances chimiques élevées (taux de corrosion inférieur à 6,5%) et peuvent être utilisés en milieu acide et basique. Ces résultats sont proches de ceux obtenus par Majouli et al. (2011) [87] et Rekik et al. (2016) [50] ; car les taux de corrosion obtenus par ces auteurs sont inférieurs à 6% après attaques acide et basique à différentes température et concentration.









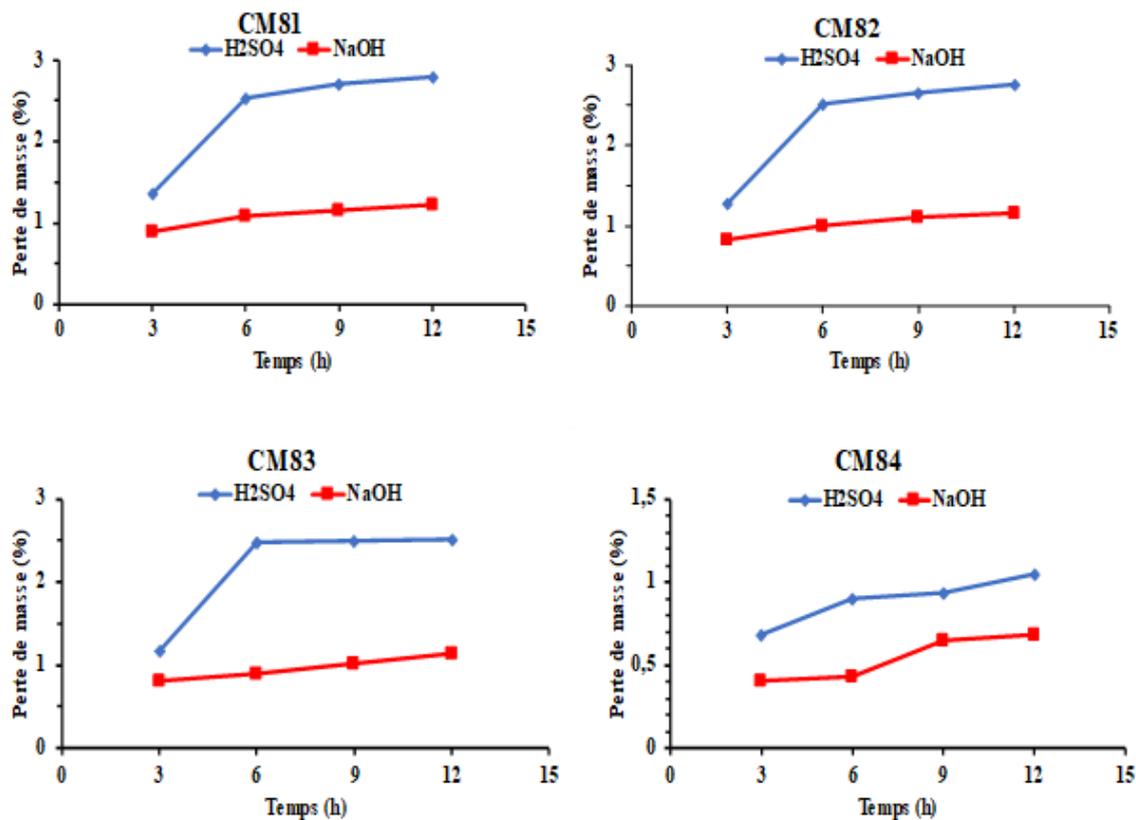


Figure 55. Perte de masse des supports en milieu acide (H₂SO₄, pH = 1,68) et basique (NaOH, pH = 13,24) en fonction du temps à 105°C

III.2.1.6. Résistance à la flexion des supports d'essai

La Figure 56 présente les résistances à la flexion des supports d'essai en fonction de la température de cuisson. Généralement, la résistance mécanique à la flexion croît avec la température de cuisson des matériaux [14]. Pour ces supports d'essai, seul CM0 et CM1 ont des résistances à la flexion qui augmentent avec la température. L'apparition des fissures à l'intérieur de certains supports serait à l'origine de l'irrégularité des résultats obtenus avec ces derniers. Ces défauts de structure seraient dus à la faible proportion du liant (10% de KG) et/ou à la connectivité des pores. La connectivité des pores peut conduire à la formation des failles (fissures) dans la structure des supports. Ces grands et longs orifices ne peuvent pas être

considérées comme des pores ; toutefois, ils impactent sur les propriétés et les fonctionnalités des supports.

Les échantillons CM0 ont une résistance à la flexion plus élevée par rapport aux supports CM1 quel que soit la température considérée. L'accroissement de la porosité (Figure 54) due à l'utilisation de l'agent porogène AM est à l'origine de la faible résistance à la flexion des supports CM1. La résistance à la flexion des supports CM3 et CM8 décroît lorsque la température de cuisson croît de 1000°C à 1100°C. À ces différentes températures, les supports membranaires CM8 sont plus résistants que les supports CM3. La résistance à la flexion est plus élevée à 1150°C qu'à 1100°C pour les deux formulations. Toutefois, CM84 possédant plus de OB (30%) a une résistance mécanique plus faible que CM34 qui en possède moins (20%). Ce résultat s'explique par les différences de porosité entre ces supports membranaires. En effet, CM84 est plus poreux que CM34 et par conséquent la résistance mécanique de CM34 est plus élevée. Les supports formulés à base des mélanges des deux agents porogènes (CM2, CM5, CM6 et CM7) présentent une irrégularité des résistances à la flexion. Ces résultats non-cohérents pourraient résulter de l'influence de la mise en forme des supports, du taux, de la taille, de la forme, de la distribution et de l'orientation des pores, mais aussi de la résistance des parois inter-pores. Lorsque les parois qui séparent les pores sont exemptes de défauts microstructuraux, le matériau est plus résistant. Par ailleurs, le frittage des hydroxyapatites s'effectue dans le domaine de température 1100°C-1300°C [116]. Ainsi c'est à partir de 1100°C que l'os de bovin commence sa densification. Ce début de densification contribue de façon efficace à la résistance mécanique des supports contenant OB comme agent porogène.

Les faibles résistances mécaniques obtenues traduisent une faible densification des supports due à des porosités relativement élevées, et la non-cohérence des résultats traduit quant à elle la présence des défauts structuraux tels que les fissures à l'intérieur des supports membranaires d'essai. Une amélioration de la résistance mécanique est nécessaire car les

supports membranaires doivent être plus résistants tout en gardant une porosité comprise entre 30 et 50% [50, 115].

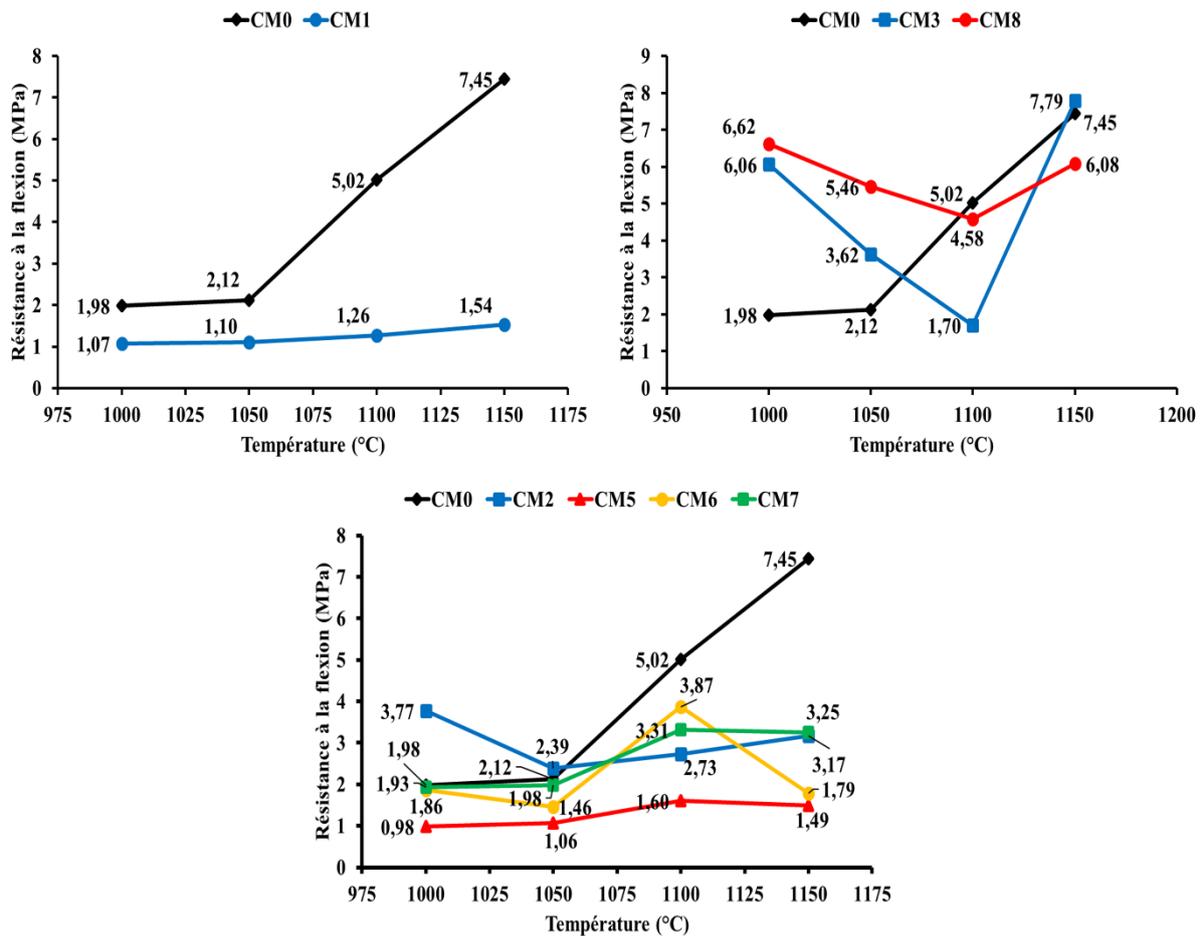


Figure 56. Résistance à la flexion des supports d'essai en fonction de la température

La caractérisation de supports d'essai montre que la température de cuisson et la nature des agents porogènes ont un impact significatif sur les propriétés de ces derniers. Les traitements thermiques effectués à 1150°C ont donné des meilleurs résultats sur l'ensemble des supports membranaires élaborés. À cette température, la résistance chimique est élevée, la résistance mécanique est acceptable et les porosités obtenues sont dans la gamme de celles obtenues par plusieurs auteurs. Les supports élaborés à base de cendre d'os de bovin ont moins de pores, des tailles des pores plus petites, des meilleurs états de densification et de bonnes

résistances chimiques et mécaniques. Malgré la bonne résistance chimique, les petites tailles de pores et les porosités acceptables des supports élaborés à base d'amidon de manioc, ils ont une faible résistance à la flexion due à une microstructure moins dense ; ce qui les rend moins efficaces. Ces derniers peuvent être améliorés par réduction du taux d'amidon dans la formulation des supports. Les supports membranaires issus du mélange des deux agents porogènes présentent des bonnes propriétés microstructurales, physicochimiques et mécaniques par rapport aux précédents.

De ces résultats, il ressort que les supports ainsi élaborés peuvent être utilisés directement pour des traitements des eaux destinées à la consommation humaine par microfiltration frontale. Toutefois, seuls les supports présentant une bonne résistance ($R \geq 3$ MPa) mécanique (CM04, CM24, CM34, CM64, CM74 et CM84) pourront être ainsi valorisés. Ainsi l'élaboration des supports membranaires améliorés aura pour objectif la production des membranes isotropes et non asymétriques. Les supports membranaires améliorés ou membranes isotropes doivent avoir une porosité comprise entre 30% et 50%, des tailles moyennes des pores inférieures à $0,2 \mu\text{m}$ et des résistances mécaniques relativement élevées (≥ 5 MPa). L'obtention des supports membranaires améliorés ainsi caractérisés passe nécessairement par la maîtrise des matériaux additifs et des formulations adaptées. Par ailleurs, si ces derniers présentent des microstructures inadaptées aux filtres céramiques, un dépôt de couche mince par trempage-retrait permettra l'amélioration de ces microstructures et par conséquent l'obtention des membranes anisotropes ou asymétriques.

L'argile kaolinitique KG constituant 10% (en masse) dans les formulations d'essai afin de jouer le rôle de liant (car étant très plastique) doit être introduit à un taux plus élevé dans la formulation des supports améliorés (soit 20% en masse) afin d'augmenter la résistance mécanique des matériaux.

La résistance mécanique et la MEB ont montré que la cendre d'os de bovin utilisée comme agent porogène jouait aussi le rôle de liant. À 20% (en masse) de OB, les supports membranaires ont des meilleures propriétés. La présence de cette dernière dans la formulation permet donc d'avoir une porosité acceptable, une bonne résistance mécanique et des tailles des pores moyennes de l'ordre de $0,15\mu\text{m}$ à 1150°C . Des meilleures propriétés membranaires pourraient donc être obtenues avec un taux de OB compris entre 20% et 30% ; soit 25%. L'ajout de cette proportion de OB et l'augmentation du taux de KG à 20% permettra l'obtention d'une membrane isotrope ayant une porosité supérieure à 30%, une bonne résistance mécanique et une taille moyenne des pores acceptable.

L'amidon de manioc est un très bon agent porogène ; mais il rend les supports membranaires moins résistants mécaniquement et plus friables. Une membrane isotrope à base de AM nécessite l'ajout à un faible taux de cet agent porogène. Dans le cadre de ce travail, un support membranaire amélioré, ayant une bonne résistance mécanique et une microstructure favorable à la filtration des eaux pourrait être obtenu avec un taux d'amidon de manioc inférieur à 20% (CM1, Figure 56).

La formulation d'essai CM7 a présentée des meilleures propriétés microstructurales, mécaniques et physico-chimiques à 1150°C par rapport aux autres supports d'essais élaborés avec un mélange des deux agents porogènes. Un support membranaire amélioré à base du mélange de OB et AM pourrait donc être obtenu avec les même taux d'agents porogène que CM7 et 20% de KG.

III.2.2. Propriétés des supports membranaires améliorés ou membranes isotropes

III.2.2.1. Minéralogie des membranes isotropes

Les phases minérales observées par DRX sont les mêmes que celles obtenues avec les supports d'essai élaborés à 1150°C. Ce qui est normal car les mêmes matériaux ont été utilisés pour l'élaboration de ces membranes. En rappel, ces minéraux sont le quartz, l'anatase, le rutile, la mullite, la wustite pour toutes les membranes et en plus l'hydroxyapatite pour SM2 et SM3 (Figure 57).

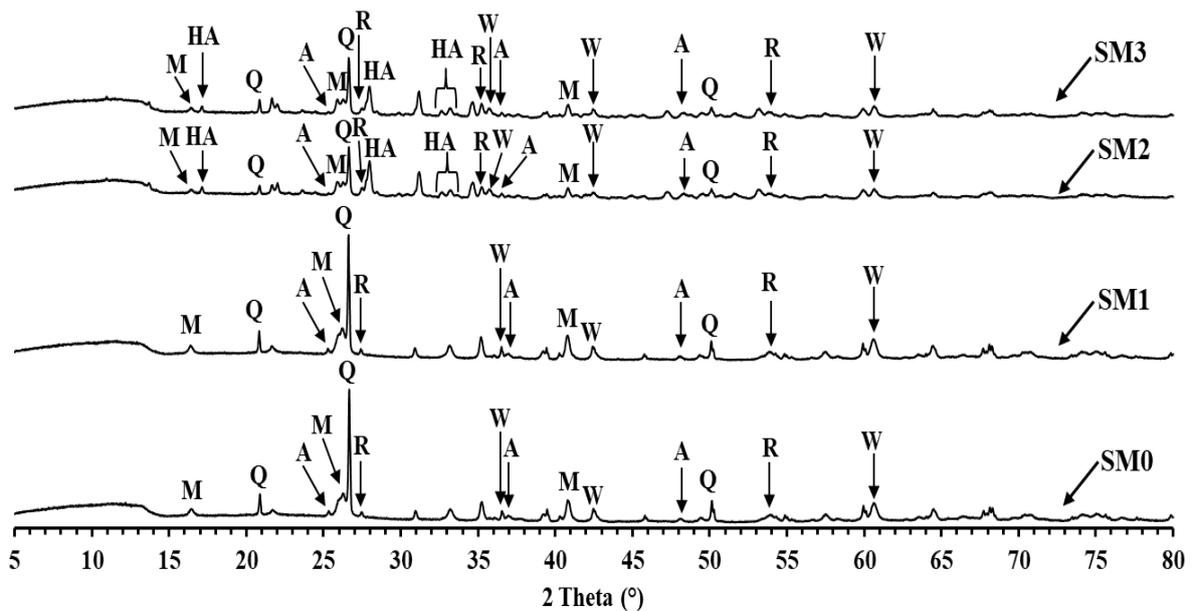


Figure 57. Diffractogrammes de rayons X des membranes isotropes (A = Anatase, HA = Hydroxyapatite, M = Mullite, Q = quartz, R = Rutile, W = Wustite)

III.2.2.2. Microstructure des supports améliorés

La microstructure des membranes est étudiée à l'aide de la microscopie électronique à balayage (MEB) et la distribution des tailles de pores observés à la surface de ces dernières. Cette étude a pour objectif d'observer et de comparer la densification des différentes

membranes, la morphologie des pores et les différents défauts qui apparaissent à la surface des membranes.

a) Morphologie de la surface des membranes observée par MEB.

Les images MEB (Figure 58) montrent que toutes les membranes élaborées sont poreuses et les pores ont des géométries variées. On y observe des pores polygonaux, tortueux et sphériques (Figure 58). Certains de ces pores sont isolés et d'autres sont des pores avec impasse.

À l'exception des pores observés, la microstructure des membranes est dominée par des plaquettes qui sont bien visibles sur SM0 et SM1 et semblent être enduites par l'hydroxyapatite sur SM2 et SM3. Ces feuillets pourront être favorables à la circulation des fluides lors des essais de filtration des eaux. En effet, entre deux plaquettes, des cavités ouvertes existent toujours. La formation des plaquettes ne favorise pas une bonne densification, et par conséquent peut être à l'origine des faibles résistances mécaniques des membranes, car les ponts inter-plaquettes ne sont pas solides.

Les membranes élaborées avec les agents porogènes (SM1, SM2 et SM3) ont des surfaces plus poreuses que SM0 ; ce qui pourrait avoir des valeurs de porosité plus faibles par rapport aux autres membranes. L'interconnexion entre les pores crée des cavités ouvertes plus ou moins grandes à la surface et probablement à l'intérieur des membranes. Ces cavités peuvent être des pores volumineux ou des fissures (Figure 58). Ces fissures sont considérées comme des défauts car elles ont un impact négatif sur la résistance mécanique et la performance de la membrane lors de la filtration des eaux.

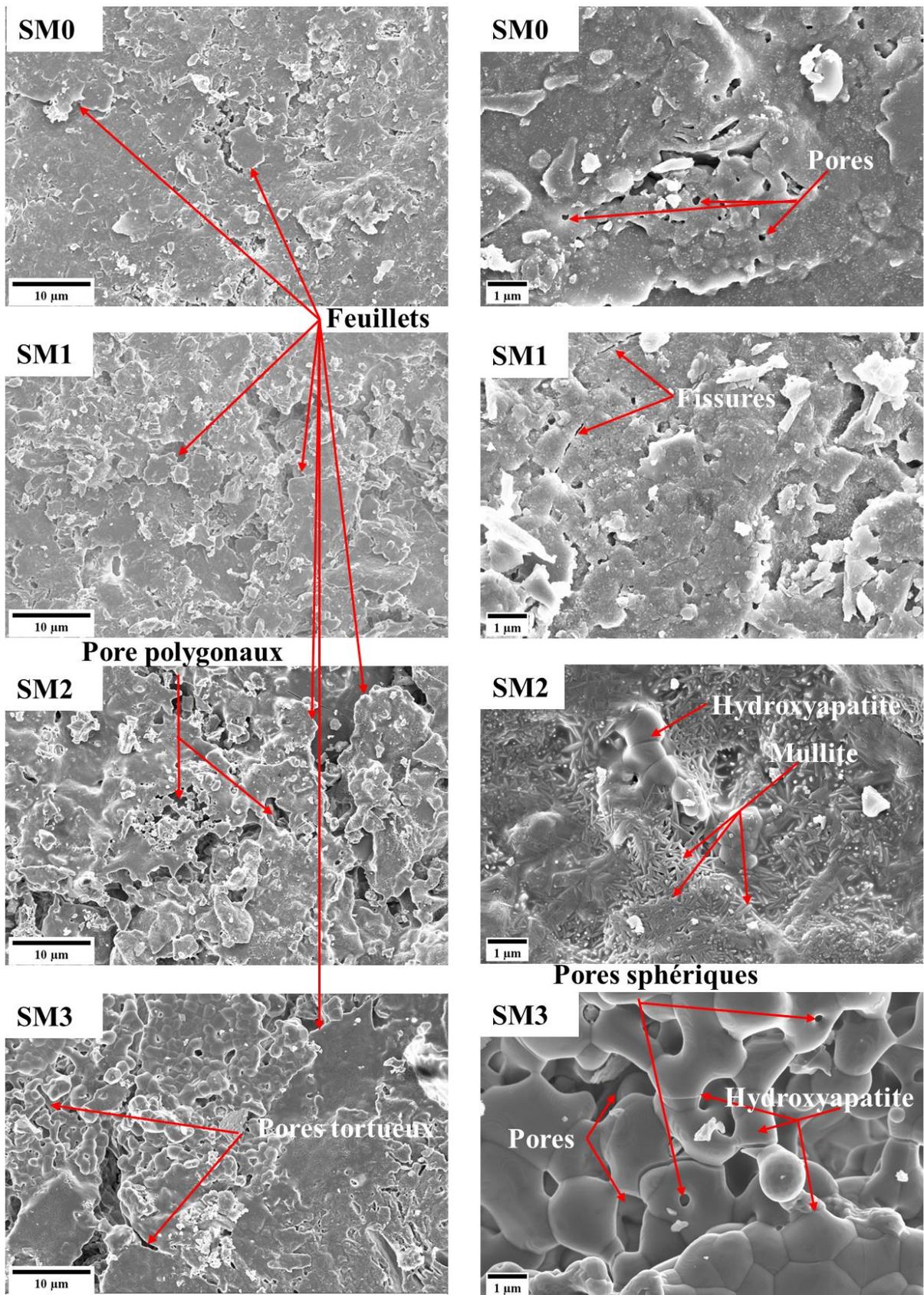


Figure 58. Images MEB des membranes améliorées

b) Taille des pores des membranes

La distribution en taille des pores a été mesurée à l'aide du logiciel Image J. Les résultats obtenus montrent que les membranes améliorées sont constituées de mésopores et de macropores. L'ensemble des membranes a une distribution de taille des pores comprise entre 0,01 μm et 0,37 μm (Figure 59). SM0 a une distribution des tailles des pores comprise entre 0,02 μm et 0,33 μm avec une moyenne de 0,09 μm . Les pores de SM1 ont des tailles comprises entre 0,01 μm et 0,27 μm et une moyenne égale à 0,10 μm . SM2 est constitué des pores ayant des tailles allant de 0,01 μm à 0,21 μm avec une moyenne égale à 0,04 μm . SM3 a une distribution de tailles de pores comprise dans l'intervalle 0,02 μm et 0,37 μm et une moyenne égale à 0,07 μm .

Les moyennes obtenues montrent une prédominance des macropores sur les mésopores à la surface des membranes SM0, SM1 et SM3. La tendance est inversée pour ce qui est de SM2 ; car la moyenne obtenue est inférieure à 0,05 μm . Ce résultat confirme que OB joue aussi le rôle de liant ; car le caractère mésoporeux de SM2 est dû au renforcement des liaisons entre les particules fines des matériaux à travers le frittage de l'hydroxyapatite. Par ailleurs, les très petites tailles des pores observées sur l'ensemble des membranes isotropes seraient aussi dues à la distribution granulométrique des matériaux. En effet, les particules constituant les matériaux étant de très petites tailles, et compte tenu du mode de façonnage (pressage uniaxial) qui renforce le contact intergranulaire, les distances entre les particules sont très petites. Ces distances qui constituent les pores sont encore plus réduites sous l'action de la chaleur ; d'où les faibles moyennes des tailles de pores observées. Sur la base de l'échelle de filtration présentée au chapitre 1 (Figure 14), les membranes isotropes élaborées sont applicables pour une microfiltration tangentielle et une ultrafiltration. Elles peuvent être utilisées pour l'élimination des protéines, des virus, des colloïdes, des pigments, des bactéries et d'autres particules solides dissoutes ou non ayant des tailles supérieures à 0,01 μm [75].

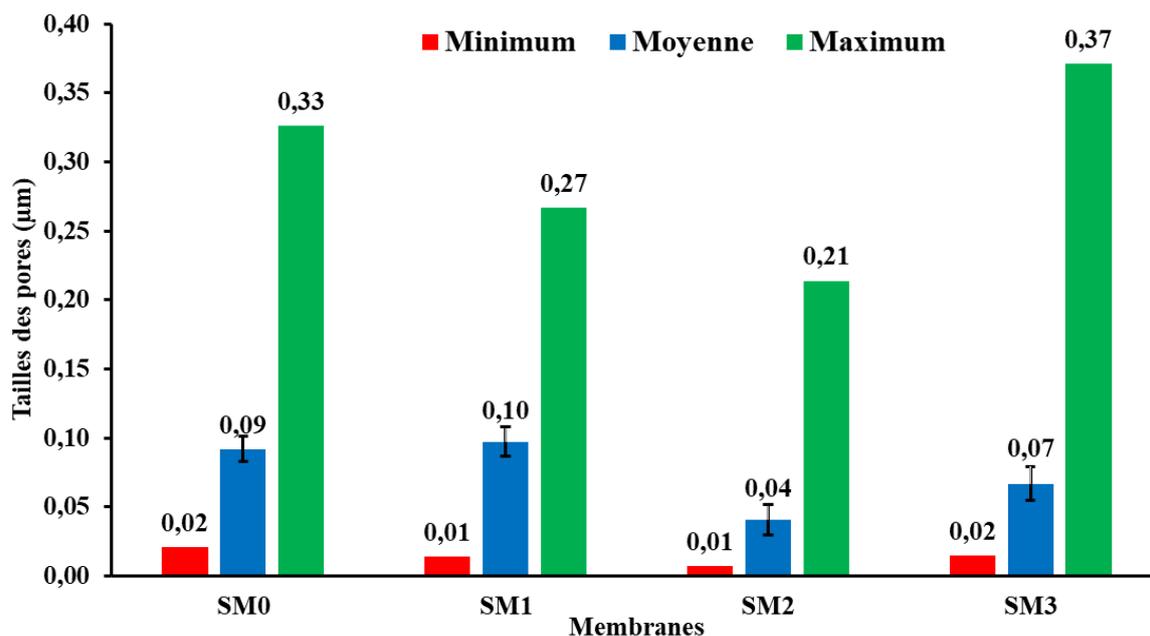


Figure 59. Distribution des tailles de pores des différentes membranes.

III.2.2.3. Propriétés dilatométriques des membranes

L'analyse dilatométrique des membranes a été effectuée à la vitesse de 2°C/min entre 30°C et 700°C (sans palier) et 5°C/min entre 700°C et 1150°C (avec un palier de 2h). Les résultats obtenus font apparaître des comportements différents de ces derniers lorsqu'elles sont soumises à un traitement thermique. Les additifs porogènes ont une influence sur le frittage des membranes. De façon générale, les membranes SM2 et SM3 contenant OB ont un retrait linéaire moins important que SM0 et SM1 qui n'en contiennent pas (Figure 60). Le retrait observé serait donc physique ; car il pourrait être lié à la perte de masse des différentes membranes. Toutefois, la densification de SM2 et SM3 commence avant 900°C tandis que celle de SM0 et SM1 commence à environ 1050°C et est accentuée par le palier de cuisson. La présence de l'hydroxyapatite dans les membranes SM2 et SM3 serait la cause de leur densification "rapide" ; car ce minéral contribue au renforcement des contacts intergranulaires et par conséquent à la consolidation de ces membranes.

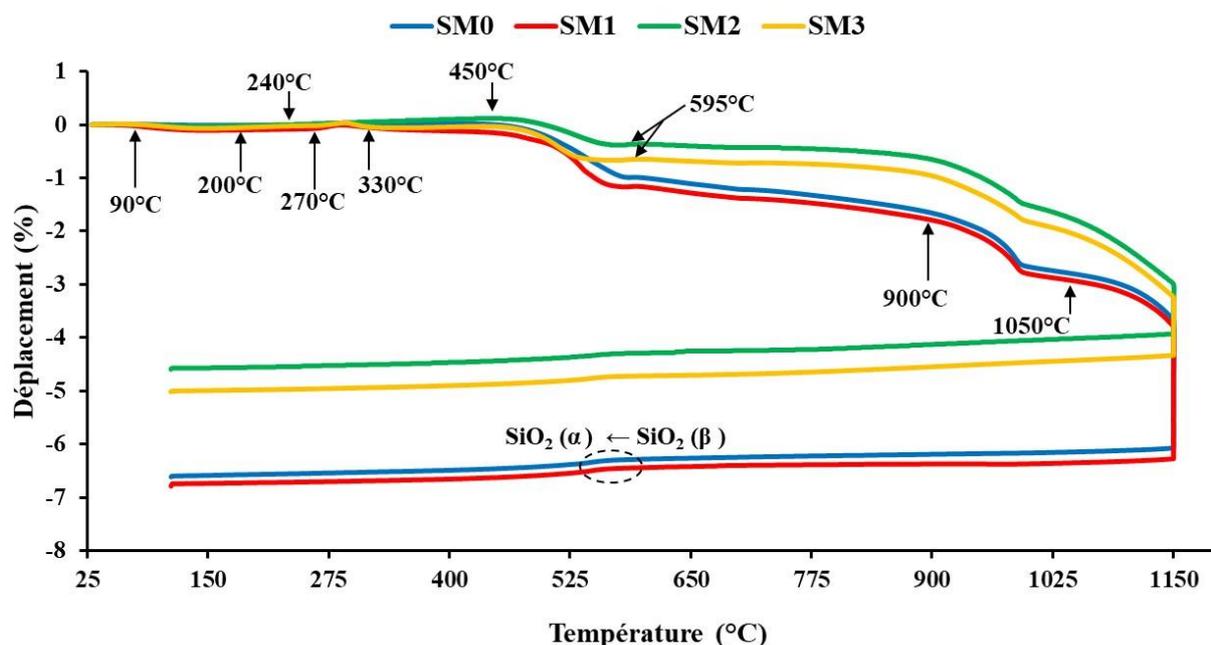


Figure 60. Courbes dilatométriques de membranes.

Les membranes SM1 et SM3 se caractérisent par une légère diminution de leurs tailles d'environ 0,01% entre 90°C et 200°C et une faible dilatation d'environ 0,03% entre 270°C et 330°C (Figure 60). La diminution en taille est due à la déshydratation ; tandis que la dilatation serait due au départ de la matière organique (AM en majorité) qui a pour conséquence la création des pores et donc l'accroissement en taille de la membrane. SM0 et SM2 ne présentent pas de retrait dû à la déshydratation, mais une dilatation d'environ 0,12% est observée entre 240°C et 450°C (Figure 60). Cette faible dilatation est la conséquence de la combustion des matières organiques contenues dans le matériau KG (Figure 41). Entre 450°C et 595°C, l'on observe la déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite caractérisée par un retrait d'environ 1% pour les membranes SM0 et SM1, 0,5% pour SM2 et 0,7% pour SM3. Ce retrait est continu avec une faible intensité pour les membranes SM0 et SM1, tandis que SM2 et SM3 restent stables jusqu'à 880°C (Figure 60). Cette différence de comportement serait due à la stabilité thermique de la cendre d'os de bovin contenue dans SM2 et SM3. À partir de 900°C l'on observe un nouveau retrait d'environ 1,15% de SM0 et SM1 jusqu'à 1050°C

caractéristique du début de la réorganisation structurale de la métakaolinite pour former de la mullite, de la silice amorphe ou la phase spinelle. Cette réorganisation structurale est accompagnée par un début de densification à partir de 1050°C. SM2 et SM3 se caractérisent par un retrait linéaire continu à partir de 880°C jusqu'à 1150°C. Ce retrait continu est dû à la réorganisation structurale de la métakaolinite, la densification et la déshydroxylation des hydroxyapatites constituant OB.

L'analyse dilatométrique de ces membranes révèle un retrait total d'environ 6,07% pour SM0, 6,27% pour SM1, 3,92% pour SM2 et 4,33% pour SM3 après 2h de cuisson à 1150°C. Le refroidissement effectué à 10°C/min favorise un retrait d'environ 0,50% pour SM0 et SM1, 0,26% pour SM2 et 0,70% pour SM3. Le refroidissement du four est donc un paramètre important qui agit dans le sens de la modification des propriétés physiques et par conséquent microstructurales des membranes. Lors de ce refroidissement, la transformation polymorphique du quartz β en quartz α s'opère entre 585°C et 530°C.

III.2.2.4. Retrait à la cuisson et perte de masse

Les supports membranaires améliorés ou membranes améliorées ont des retraits linéaires équivalent à ceux des supports d'essai. Les valeurs obtenues sont comprises entre 3,82% et 6,27% (Figure 61). Les membranes élaborées à base de OB (25%) uniquement ou d'un mélange de OB (20%) et AM (10%) ont les plus faibles retraits. Les pertes de masse des différents supports améliorés sont plus élevées pour ceux contenant de AM (16,25% pour SM1 et 18,72% pour SM3) et plus faible pour celui élaboré à base de OB uniquement (10,07% pour SM2) (Figure 61).

Les valeurs de retrait à la cuisson des membranes améliorées sont presque égales à celles de la diminution de taille observée lors de l'analyse thermodilatométrique. Les retraits observés sont dus à une succession de transformations minéralogique consécutive à l'action de la

chaleur. Ces transformations observées lors de l'analyse dilatométrique sont successivement : la déshydratation, la combustion de la matière organique, la déshydroxylation et la réorganisation structurale (Figure 60). Le faible retrait de SM2 (3,82%) et SM3 (4,02%) est dû à la stabilité thermique de la cendre d'os de bovin (Figure 60) qui représente respectivement 25% et 20% des matériaux. Les retraits de SM0 et SM1 sont dus à la déshydroxylation des minéraux argileux (kaolinite, goethite, illite, montmorillonite), la combustion de la matière organique contenue dans les argiles et l'amidon, et la réorganisation structurale de la métakaolinite (Figure 60).

Les résultats obtenus sont en adéquations avec ceux des supports d'essai. La proportion des différents agents porogènes influence de manière significative les propriétés physiques des membranes et particulièrement le retrait linéaire et la perte de masse.

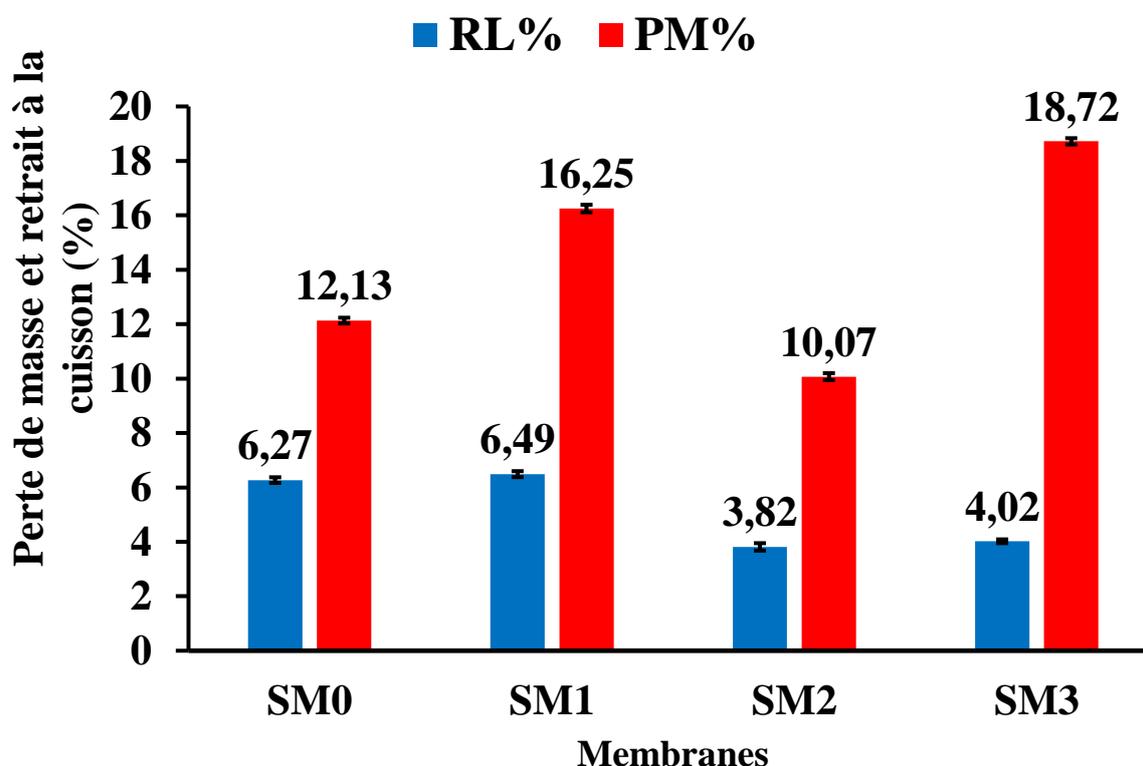


Figure 61. Variation de la perte de masse et du retrait linéaire des membranes

III.2.2.5. Porosité, Absorption d'eau et masse volumique

Les porosités obtenues sont comprises entre 30% et 45% pour l'ensemble des membranes élaborées (Figure 62). Ces résultats sont en conformité avec les hypothèses émises précédemment (paragraphe III.2.1.1, b, chapitre III) et se trouvent dans la gamme des porosités rencontrées dans la littérature (Tableau XX). Les valeurs élevées de porosités ouvertes sont en accord avec l'abondance des pores surfaciques des différentes membranes isotropes (Figure 58).

Tableau XX. Porosité des supports membranaires obtenue de la littérature [6,12–14,19,50,74,114,116,117].

Auteurs (année de publication)	Porosité (%)
Saffaj et al. (2006)	37% - 50%
Khemakhem et al. (2009)	46% - 58%
Jedidi et al. (2009)	52%
Jana et al. (2010)	38% -50%
Talidi et al. (2011)	31% - 47%
Majouli et al. (2011)	14% - 42%
Saffaj et al. (2013)	15% - 55%
Belibi Belibi et al. (2014)	36,84%
Rekik et al. (2016)	35% - 49%
Ben Ali et al. (2018)	32% - 47%

SM1 et SM3 ont les porosités les plus élevées (36,50% et 44,52% respectivement). Les membranes les plus poreuses ont les plus faibles masses volumiques et les taux d'absorption d'eau les plus élevées (Figure 62). Le support de référence possède environ 31% de porosité. Ce qui le rend utile à l'utilisation en tant que membrane de filtration. Cette propriété ne rend pas inefficace l'introduction des agents porogènes dans la formulation des membranes car ces derniers ont permis une croissance significative de la porosité des membranes. Le caractère poreux de la membrane de référence (SM0) peut s'expliquer par le caractère réfractaire des matériaux argileux MY3 et KG. En effet, le comportement dilatométrique de ces deux

matériaux montre un début de densification à partir de 1110°C pour MY3 (Figure 42) et 1020°C pour KG (Figure 43). Ce début de densification à haute température est précédé par la combustion de la matière organique contenue dans le matériau KG entre 250°C et 380°C (Figure 41), la déshydroxylation des deux matériaux entre 340°C et 790°C (Figures 40 et 41). Ces réactions exothermiques et endothermiques concourent à la formation des pores par dégagement de gaz (CO₂, H₂O). Le support reste donc très poreux pendant la cuisson jusqu'à 1100°C au minimum car MY3 est majoritaire. Le traitement thermique effectué à 1150°C pendant 2h a donc facilité uniquement une légère densification de la membrane de référence.

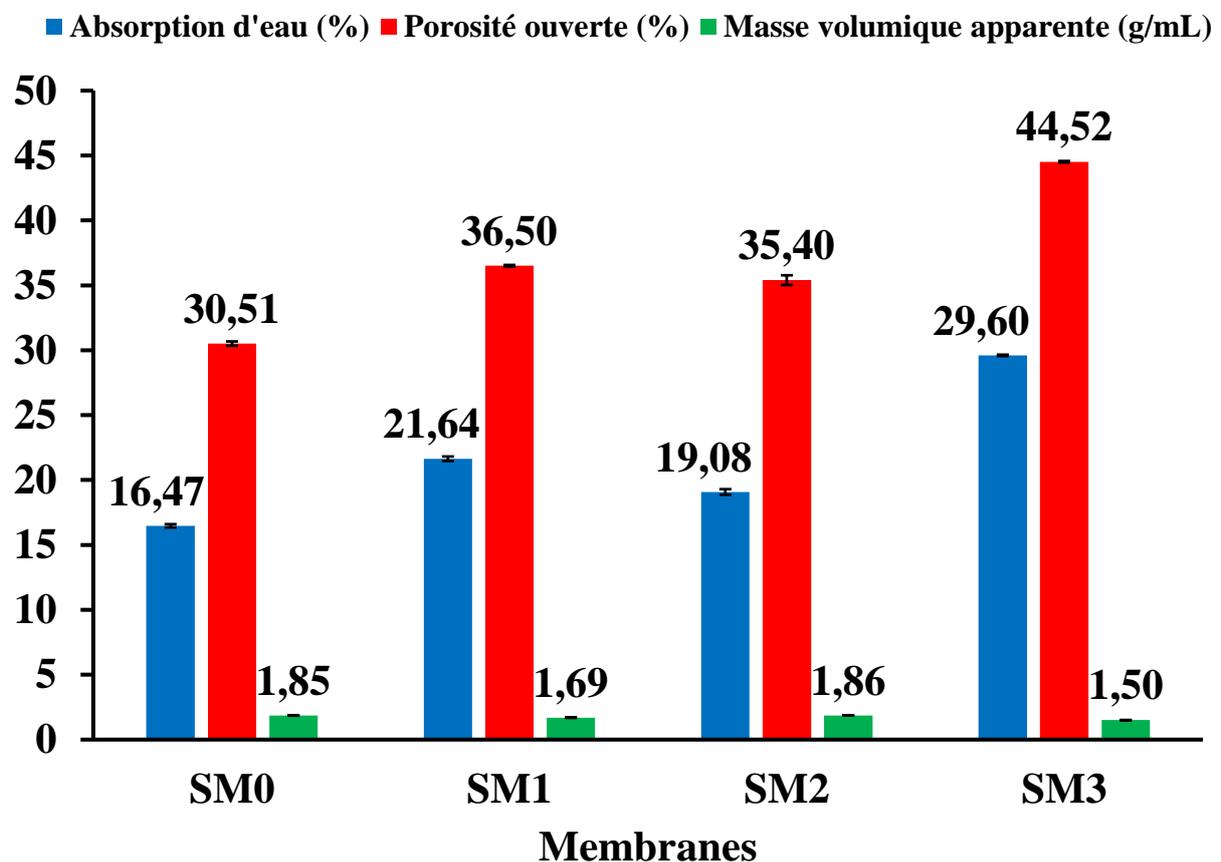


Figure 62. Porosité, absorption d'eau et masse volumique apparente des membranes

Les membranes élaborées sont constituées presque exclusivement des porosités ouvertes. En effet, la Figure 63 indique des porosités fermées très faibles pour SM0, SM1 et

SM3 et nulles pour SM2. Ainsi, la quasi-totalité des pores que comportent ces membranes seront actives lors des essais de filtration.

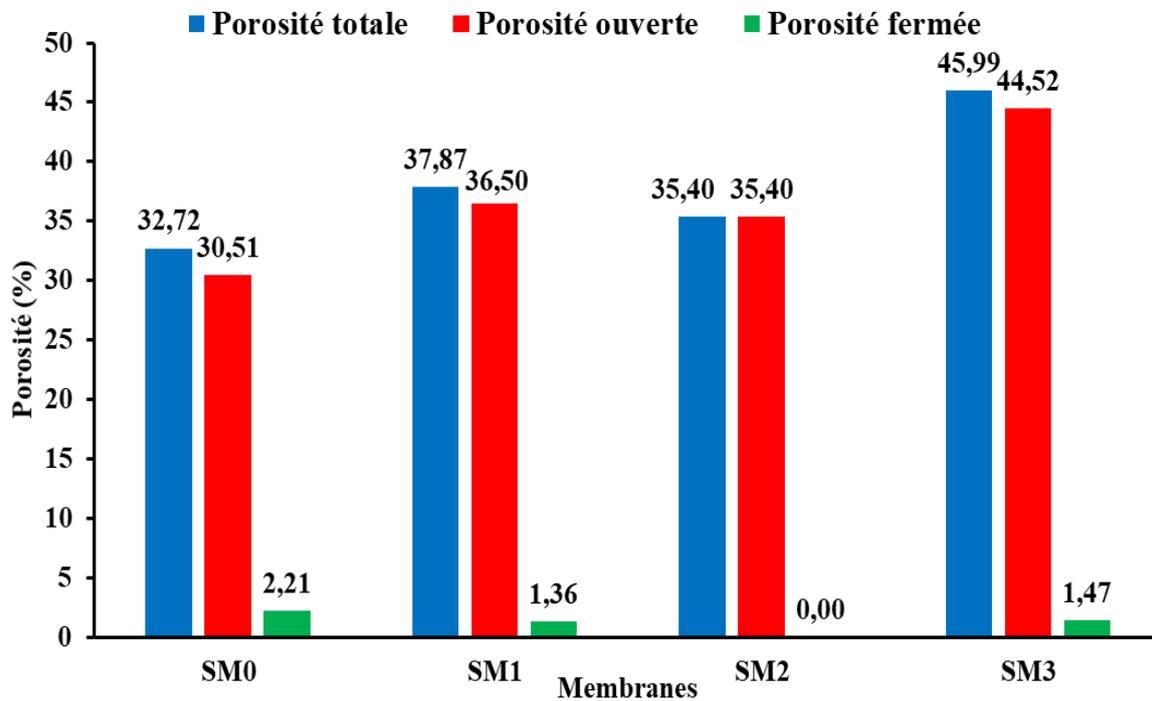


Figure 63. Porosités totales, ouvertes et fermées des membranes

III.2.2.6. Surface spécifique des membranes

Les membranes isotropes élaborées ont des surfaces spécifiques comprises entre 0,92 m²/g et 1,64 m²/g (Figure 64). Les faibles valeurs obtenues traduisent la difficulté d'accès aux pores par le gaz (N₂). Cette difficulté pourrait être due aux très petites tailles des pores surfaciques. Les membranes SM0 et SM1 ont les surfaces spécifiques les plus élevées et presque égales (1,64 et 1,58 m²/g respectivement), tandis que les membranes SM2 et SM3 présentent des valeurs de surface spécifique plus faibles (0,92 et 1,21 m²/g respectivement). Les faibles valeurs des surfaces spécifiques des membranes SM2 et SM3 par rapport à celle de SM0 et SM1 montrent que l'ajout de la cendre d'os de bovins comme agent porogène à la formulation de SM2 et SM3 contribue à la production des pores tout en rendant ces derniers moins accessibles. Ce phénomène est plus accentué pour la membrane à base de OB uniquement

(CM2) car l'usage de OB contribue certes à l'augmentation de la porosité, mais réduit l'accessibilité de ces pores aux gaz et probablement aux liquides par rapport aux membranes SM1 et SM3. Cette relative inaccessibilité pourrait être favorable lors de la filtration des eaux car les membranes seront très sélectives.

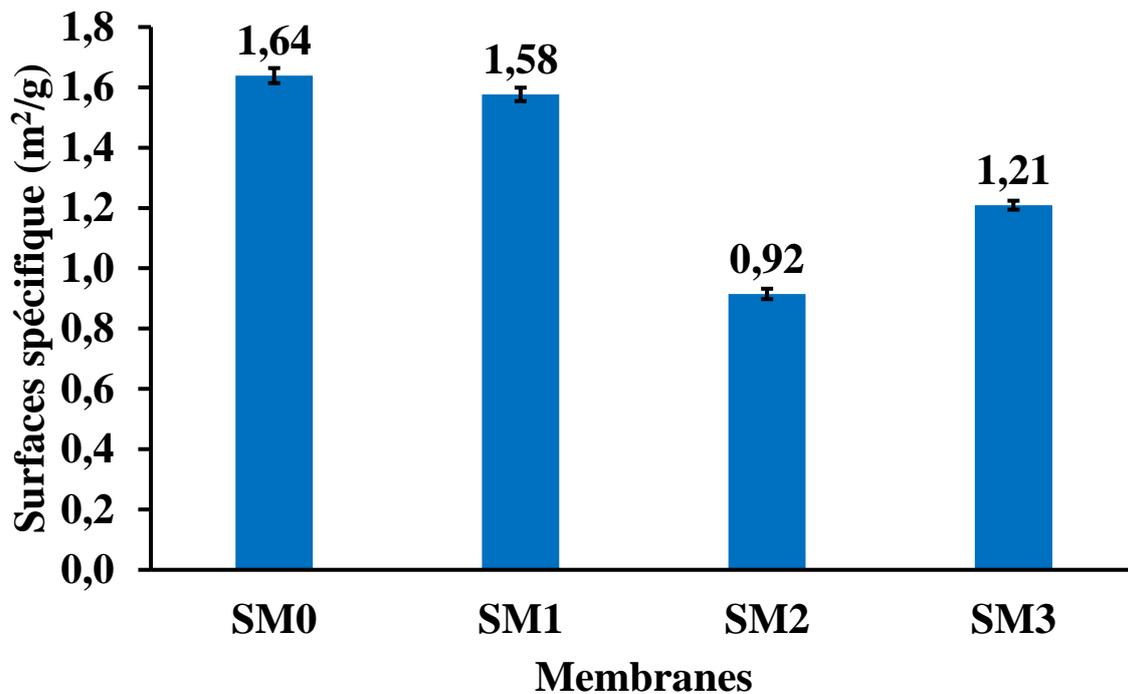


Figure 64. Surfaces spécifiques des membranes améliorées

III.2.2.7. Résistance à la corrosion des membranes isotropes

L'exposition des membranes aux attaques acides et basiques à haute température a révélée l'aptitude de ces dernières à résister à la corrosion chimique. En effet, les résultats obtenus montrent que les pertes de masse dues aux attaques acides (0,19% - 5,36%) et basiques (0,76% - 8,56%) sont relativement faibles (Figure 65). La catalyse thermique accélère la corrosion, ce qui permet de supposer qu'à température ambiante, les pertes de masse dues à ces attaques chimiques diminueront de façon considérable.

Les membranes SM0 et SM1 sont plus résistantes aux attaques acides qu'aux attaques basiques ; contrairement à SM2 et SM3 (Figure 65). Cette réactivité des membranes est similaire à celle des supports membranaires d'essai. Les membranes contenant de la cendre d'os de bovin (riche en CaO) sont moins corrodées en milieu basique ; tandis qu'en milieu acide la corrosion est plus importante.

En milieu acide, SM0 et SM1 sont très stables ; car leurs pertes de masse (0,19% - 0,70%) varient très peu avec le temps (Figure 65). Ces membranes sont donc plus adaptées au traitement des eaux acides. Par ailleurs, les membranes SM2 et SM3 sont plus stable en milieu basique, bien que leur stabilité ne soit pas comparable à celles de SM0 et SM1 en milieu acide. Ces membranes sont donc plus efficaces pour la filtration des eaux basiques.

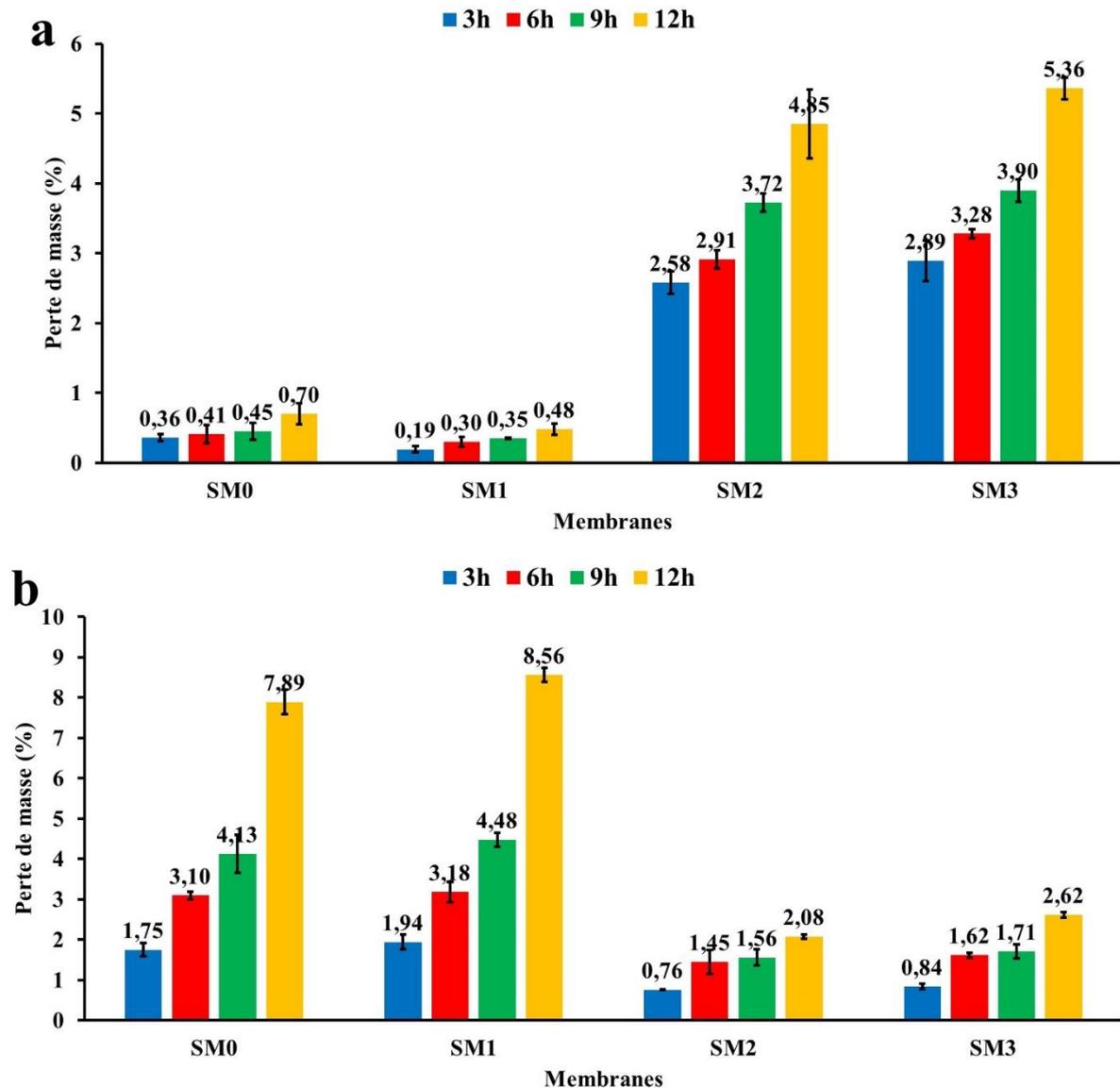


Figure 65. Perte de masse des membranes en milieu a) acide (H₂SO₄, pH = 1,68) et b) basique (NaOH, pH = 13,24) en fonction du temps à 105°C

III.2.2.8. Résistance à la flexion des membranes

Les membranes améliorées sont plus résistantes aux essais mécaniques en flexion que les supports d'essai. Cette croissance de la résistance est due à l'augmentation du taux de liant (KG) dans les formulations des membranes (Tableau VII). Les résultats obtenus montrent que la résistance à la flexion croit lorsque la porosité diminue (Figure 66). La plus faible résistance est obtenue avec SM3 (6,97 MPa), tandis que SM2 présente la résistance la plus forte (10,53

MPa). La résistance mécanique de SM0 est supposée être supérieure à celle de SM2 ; car ayant une plus faible porosité. Soit SM0 présente des légères fissures internes ou des pores internes plus volumineux, soit la résistance de SM2 est due au rôle de liant que joue l'hydroxyapatite apporté par OB. Compte tenu des résultats obtenus lors de la mesure de la résistance à la flexion des supports d'essais (Figure 56), il est plus probable que OB agisse dans le sens de l'augmentation de la résistance mécanique.

Pour des céramiques poreuses, ces résistances sont satisfaisantes et prouvent que ces membranes peuvent être utilisées au niveau domestique avec moins de risque de destruction dû à un choc mécanique.

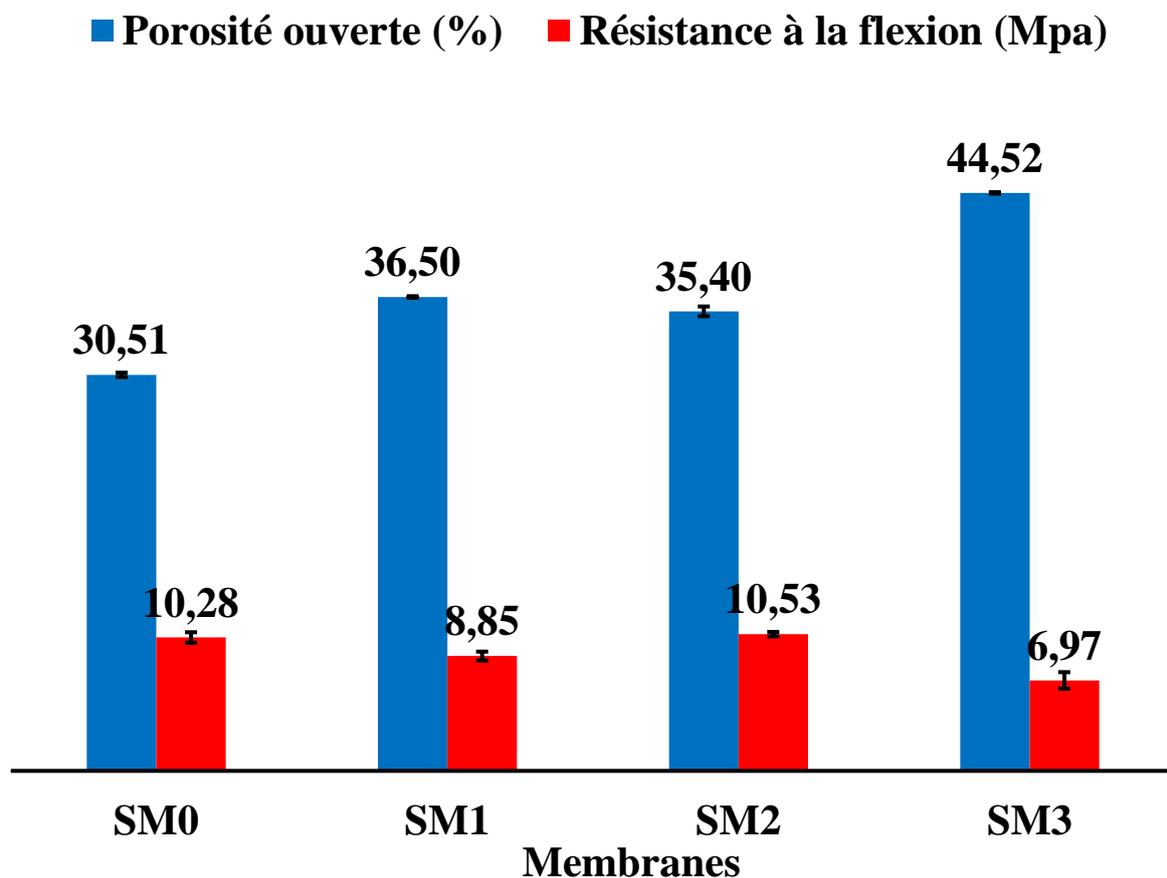


Figure 66. Histogramme couplé (résistance à la flexion - porosité ouverte) des membranes

III.2.2.9. Conductivité thermique des membranes

La conductivité thermique des supports membranaires améliorés ou membranes isotropes est mesurée avant et après le traitement thermique à 1150°C. Les résultats montrent que les supports élaborés conduisent très peu la chaleur. En effet après cuisson, les valeurs de conductivité thermique varient entre 0,54 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et 0,40 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Figure 67). Les membranes crues (non traitées thermiquement) ont presque les mêmes conductivités (entre 0,48 et 0,59 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$). De façon générale, l'on observe une baisse de la conductivité après la cuisson, mais les valeurs obtenues restent très proches entre elles. Cette baisse de la conductivité serait due à la modification de la composition minéralogique des matériaux et à la création des pores. Le traitement thermique est donc un facteur qui agit dans le sens de la réduction de l'aptitude des membranes à conduire la chaleur. Cette faible conductivité thermique des membranes est un avantage car cette propriété montre que ces membranes isotropes peuvent être utilisées à long terme dans les régions tropicales où il fait généralement chaud tout en limitant les risques de brûlure.

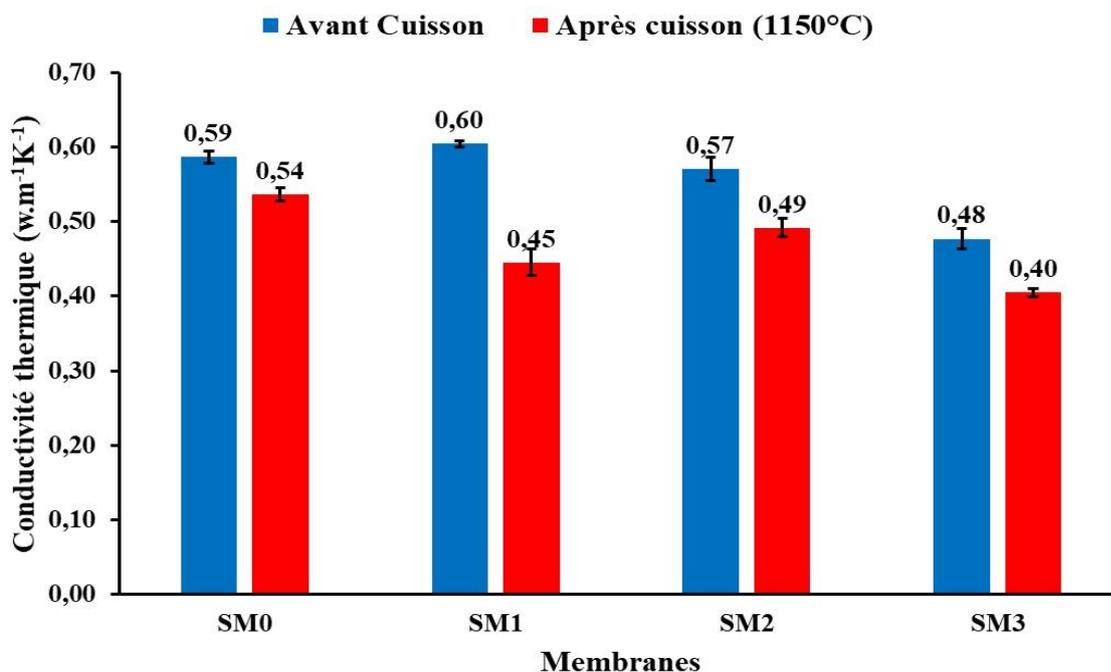


Figure 67. Conductivité thermique des membranes avant et après cuisson.

Le rapport entre la conductivité thermique et la porosité montre que ces deux propriétés évoluent inversement. En effet, les résultats montrent que la conductivité thermique diminue avec l'augmentation de la porosité (Figure 68). La membrane moins poreuse (SM0) conduit plus la chaleur que celles qui sont plus poreuses. Cette corrélation révèle l'impact des agents porogènes sur cette propriété thermique des membranes. Ainsi une régulation de la conductivité thermique peut se faire à partir de la formulation des membranes.

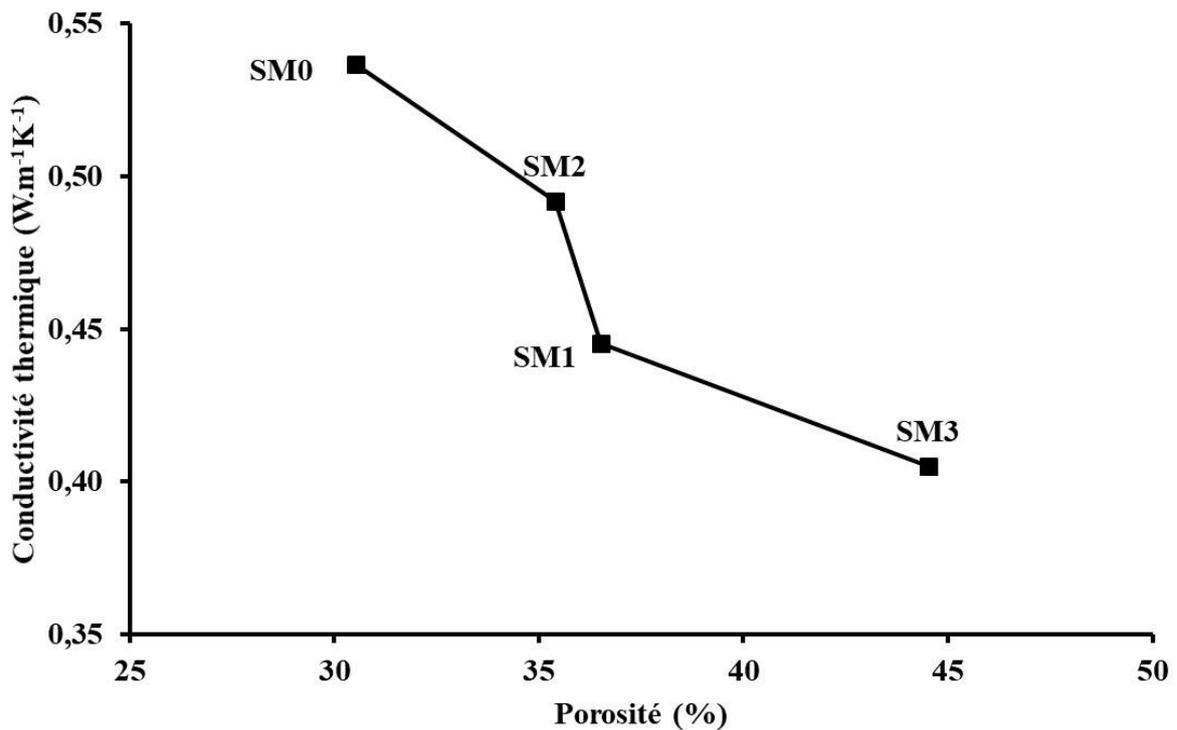


Figure 68. Évolution de la conductivité thermique en fonction de la porosité.

III.2.2.10. Perméabilité et flux membranaire

La description de l'écoulement en milieu poreux s'effectue à travers la mesure de la perméabilité et du flux de filtration. Dans le cadre de ce travail, les essais de filtration sont effectués dans les conditions d'usage domestique, aucune pression mécanique n'est utilisée pour faciliter le transfert de fluide. Toutefois, sous l'action de la pesanteur (g) le fluide exerce

une pression sur la membrane (Équation 30). Cette pression est fonction de la masse volumique (ρ) et de la hauteur (h) du fluide dans la colonne de filtration [18].

Le fluide utilisé pour la mesure de la perméabilité et du flux est une eau distillée, car ne contenant aucune particule pouvant obstruer les pores des membranes et par conséquent limiter le transfert de liquide à travers la membrane. Le flux de filtration J (Équation 31) et la perméabilité (L_p) sont liés par la relation décrite par l'équation 32 [18].

$$\Delta P \text{ (bar)} = \rho \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) * g(\text{N.kg}) * h(\text{m}) * 10^{-5} \dots\dots\dots(30)$$

ΔP = pression transmembranaire ; ρ = masse volumique du fluide.

g = force de pesanteur ; h = hauteur du fluide.

$$J \left(\frac{\text{L}}{\text{h.m}^2} \right) = \frac{v(\text{L})}{s(\text{m}^2)*t(\text{h})} \dots\dots\dots(31)$$

J = flux de perméation ; v = volume du fluide.

s = surface de filtration de la membrane ; t = temps de filtration.

$$L_p \left(\frac{\text{L}}{\text{h.m}^2.\text{bar}} \right) = \frac{J}{\Delta P} \dots\dots\dots(32)$$

L_p = perméabilité de la membrane.

Les résultats obtenus (Figure 69) montrent que SM0 est moins perméable par rapport aux autres membranes. SM3 à la plus grande perméabilité ; ce qui est en accord avec sa porosité qui est la plus élevée. Malgré le fait que SM1 et SM2 aient presque la même porosité ouverte, SM2 est plus perméable par rapport à SM1. Cette différence de perméabilité serait due à l'interconnectivité des pores. En effet, environ 1,4% des pores qui constituent SM1 sont des pores fermés (Figure 63) tandis que tous les pores constituant SM2 sont ouverts et probablement plus accessibles par les fluides. La faible perméabilité de SM1 par rapport à SM2 et SM3 peut aussi être la conséquence d'une faible connectivité entre ses pores et donc de la présence en

proportion plus ou moins élevée des "pores avec impasse". La perméabilité de SM2 est en accord avec la valeur nulle de sa porosité fermée et confirme une interconnectivité entre tous les pores le constituant.

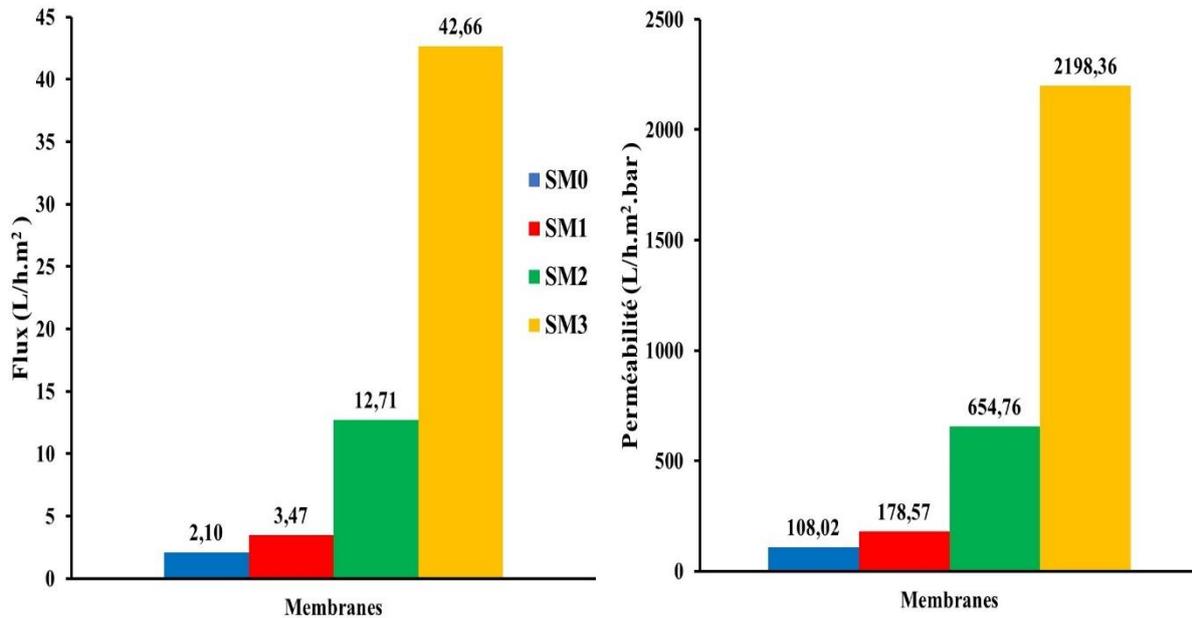


Figure 69. Flux de perméation et perméabilité des membranes

En résumé, les membranes isotropes élaborées présentent une bonne stabilité thermique et chimique, des porosités suffisantes pour assurer la circulation des fluides, une bonne résistance mécanique et des distributions des tailles des pores facilitant la rétention des polluants physico-chimiques et bactériologiques. Ces membranes sont utiles pour l'ultra et la microfiltration ; car elles sont constituées des mésopores et des macropores de tailles relativement faible. L'efficacité de ces membranes sera évaluée sur la qualité des eaux obtenues après filtration. Leurs distributions des tailles des pores, leurs porosités et leurs résistances mécaniques sont des données suffisantes pour affirmer qu'elles peuvent être utilisées comme membranes de filtration sans revêtement d'une couche membranaire plus fine.

III.3. Application des membranes à la filtration

La performance des membranes a été évaluée en deux étapes :

- Le test de développement de biofilm ;
- La filtration d'une eau polluée.

III.3.1. Test de développement du biofilm

Les membranes isotropes élaborées seront utilisées pour la filtration des eaux contaminées par plusieurs types de polluants. Ces derniers peuvent être des matières en suspension, des colloïdes, des sels, ou des micro-organismes. La présence de ces polluants dans le milieu peut être à l'origine du colmatage de la membrane. L'un des mécanismes de colmatage des membranes est le biofouling. C'est un colmatage dû à des micro-organismes tels que les bactéries, les microalgues et les champignons [63,75]. Ce colmatage peut s'opérer soit directement (développement d'un biofilm à la surface de la membrane ou sur des parois des modules), soit indirectement (par des métabolites produits par les micro-organismes). Le test de développement du biofilm a été effectué à l'école Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges (ENSIL – Université de Limoges).

Afin de déterminer l'aptitude des membranes à favoriser ou non le développement des biofilms, des morceaux cylindriques de membranes de diamètre 5 mm ont été immergés pendant 24h et 48h dans une solution aqueuse fortement concentrée en E-coli. L'E-coli est une bactérie qu'on retrouve dans les matières fécales. Elle est généralement présente dans les eaux de puits. Par ailleurs c'est une bactérie difficile à éliminer par rapport aux autres. Ainsi à la suite d'un test de présence, l'absence de cette bactérie réduit la possibilité de présence des autres.

Les manipulations ont été effectuées sur des paillasse stérilisées à l'éthanol et dans un rayon de 20 cm autour d'un bec bunsen en flamme. Pour chaque test (24h et 48h), 3 morceaux de membranes ont été immergés dans les solutions d'E-coli et placés sous agitation dans un incubateur de marque Gerhardt (Fisher Scientific, Elancourt, France). L'incubateur avec agitation est utilisé afin de favoriser le contact des bactéries avec les membranes. Pour chaque membrane le test de développement des biofilms a été effectué dans de l'eau peptonée, dans un milieu anaérobique strict et dans un milieu semi-aérobique. Afin de favoriser le développement des bactéries dans ces différents milieux, une gélose non spécifique a été préparée par dissolution de 40 g de Trypto-Caseine Soja (TSA) dans 1 litre d'eau distillée. La solution obtenue a été placée dans un autoclave à environ 100°C pendant environ 3h. L'autoclave est utilisé afin de stériliser la solution de gélose par traitement thermique.

Le premier morceau de membrane a été introduit dans un tube contenant de l'eau peptonée et l'ensemble fut agité manuellement pendant quelques minutes afin de favoriser la migration des bactéries dans la solution. Par la suite, environ 1 mL de la solution ainsi "contaminée" fut étalée à la surface de la gélose contenue dans une boîte de Pétri.

Le second morceau a été placé à la surface de la gélose et le troisième a été complètement immergé dans la gélose. La gélose TSA étant un milieu de culture non spécifique, elle pourra favoriser le développement des bactéries différents des E-coli. Les boîtes de Pétri sont ensuite placées dans une étuve à 37°C pendant 24h. Cette étape permet la formation des colonies (ensemble de bactéries formant un amas) dont leur dénombrement permet de dire si la membrane est favorable ou non à la formation des biofilms.

Les résultats obtenus montrent la formation des nuages de colonies bactériennes sur les géloses (Figure 70). Toutes les analyses effectuées (en profondeur, en surface et à l'eau peptonée) à 24h et 48h ont fait apparaître un nombre indénombrable de colonies. En effet, les colonies sont dites indénombrables lorsqu'elles sont inférieures à 10, supérieure à 300 ou

encore lorsqu'elles forment des amas de colonies non différenciables. Dans le cas d'espèce, l'on observe la formation de plus de 300 colonies distinctes pour certaines expérimentations et des amas de colonies formant des nuages pour d'autres.

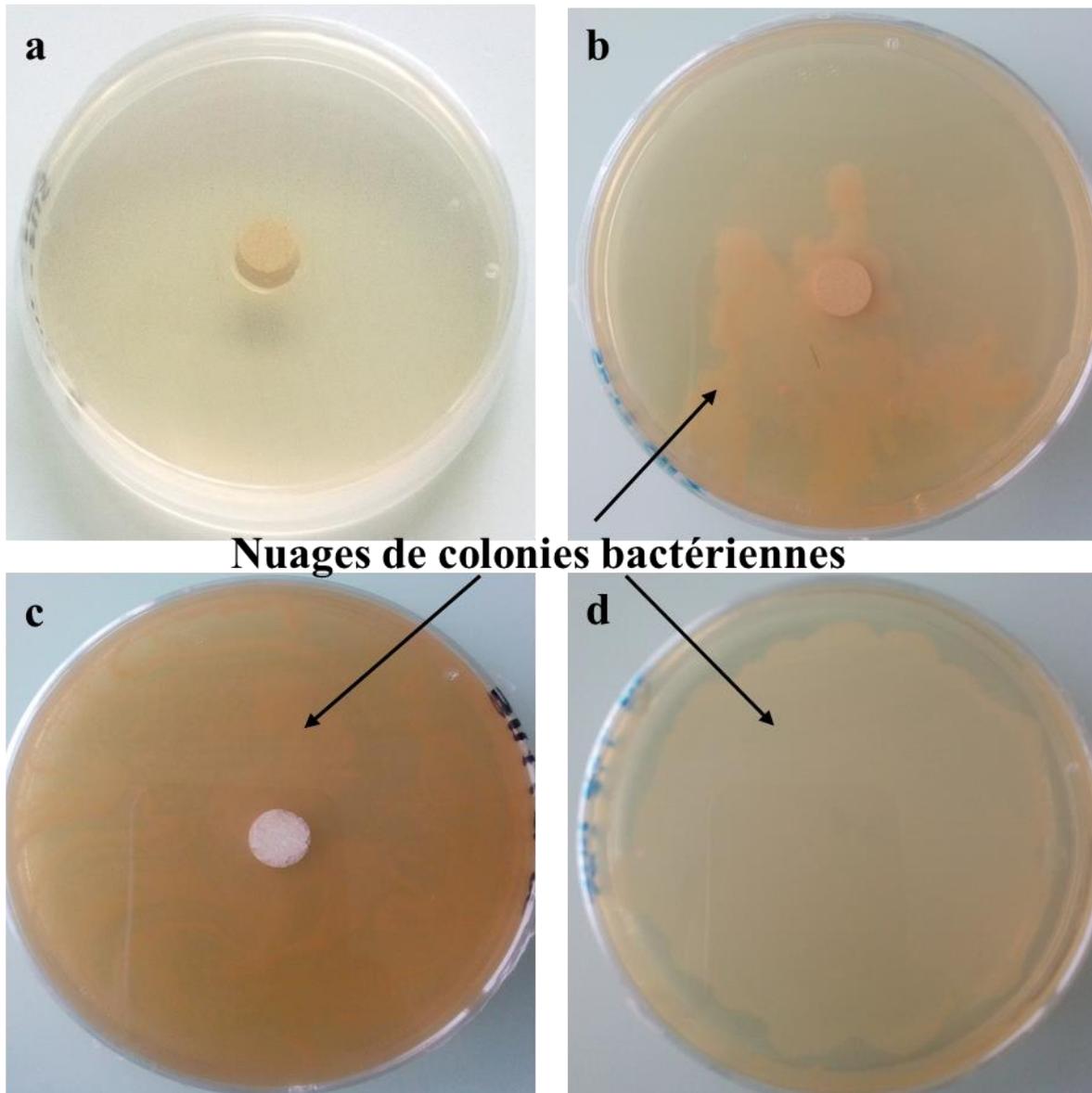


Figure 70. Formation des nuages de colonies bactériennes a) avant développement bactérienne, b) à la surface et c) en profondeur après développement bactérienne ; d) nuages de colonies bactériennes d'eau peptonée

La formation d'un nombre indécombrable de colonies peut être due à plusieurs facteurs. Parmi ceux-ci, il y a la forte concentration de la solution d'E-coli et la présence de l'humidité des membranes à la sortie du contact bactérien. En effet, en effectuant l'essai avec une solution

fortement concentrée en bactérie, il y a plus de chance qu'il se développe un biofilm sur les membranes. La porosité des membranes (> 30%) offre des cavités ouvertes favorables au logement des bactéries. Ainsi, en introduisant dans une solution aqueuse fortement concentrée en E-coli des membranes avec des porosités élevées, l'on ne peut assister qu'au développement des biofilms avec des colonies indénombrables. Par ailleurs, compte tenu du fait que les membranes ne sont pas séchées avant d'être placées dans des boîtes de Pétri, la contamination bactérienne peut aussi être due aux excédents d'eaux polluées restées à la surface des membranes. Ces excédents d'eaux sont par ailleurs fortement concentrés en bactéries. Ces bactéries sont donc transférées directement dans les milieux de cultures (boîtes de Pétri contenant la gélose TSA) où elles se développent en grande quantité.

En définitive, les membranes sont certes favorables au développement des bactéries ; mais l'on ne peut affirmer qu'elles seront aussi fortement colonisées si la solution aqueuse est peu concentrée en bactérie. Autrement dit, il n'est pas certain que des colonies aussi indénombrables comme celles obtenues dans ces essais se forment si les membranes sont mises en contact bactérienne dans un milieu peu concentré comme des eaux de puits et si les excédents d'eau sont éliminés avant l'introduction des membranes dans des milieux de culture.

III.3.2. Test de filtration

Les tests de filtration des eaux ont été effectués sur quelques supports d'essais et les membranes isotropes. Ces tests ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée de la Faculté des Sciences (Université de Yaoundé 1) et à l'Ecole Nationale Supérieure d'Ingénieurs de Limoges (Université de Limoges). Le mode de filtration frontal a été utilisé pour la séparation membranaire des eaux polluées (Figure 71). L'objectif de cette application est d'évaluer les performances des supports d'essai et des membranes. Deux supports d'essais (CM04 et CM34) ont été choisis pour effectuer les tests de filtration. Le choix

de ces derniers a été influencé par leur stabilité mécanique (bonne résistance mécanique) et leur disponibilité (échantillons utilisables pour la filtration encore disponible). Les supports d'essais (CM04 et CM34) sont caractérisés par un diamètre et une épaisseur d'environ 68,5 mm et 6,5 mm respectivement ; soit une surface de filtration d'environ 3683 mm². Les membranes isotropes ont quant à elles les mêmes épaisseurs que les supports d'essai, un diamètre et une surface d'environ 62,15 mm et 3032 mm² respectivement. Avant le montage du dispositif de filtration, les membranes et supports ont été nettoyés puis immergés dans l'eau distillée pendant 24h afin de les rendre plus perméables.

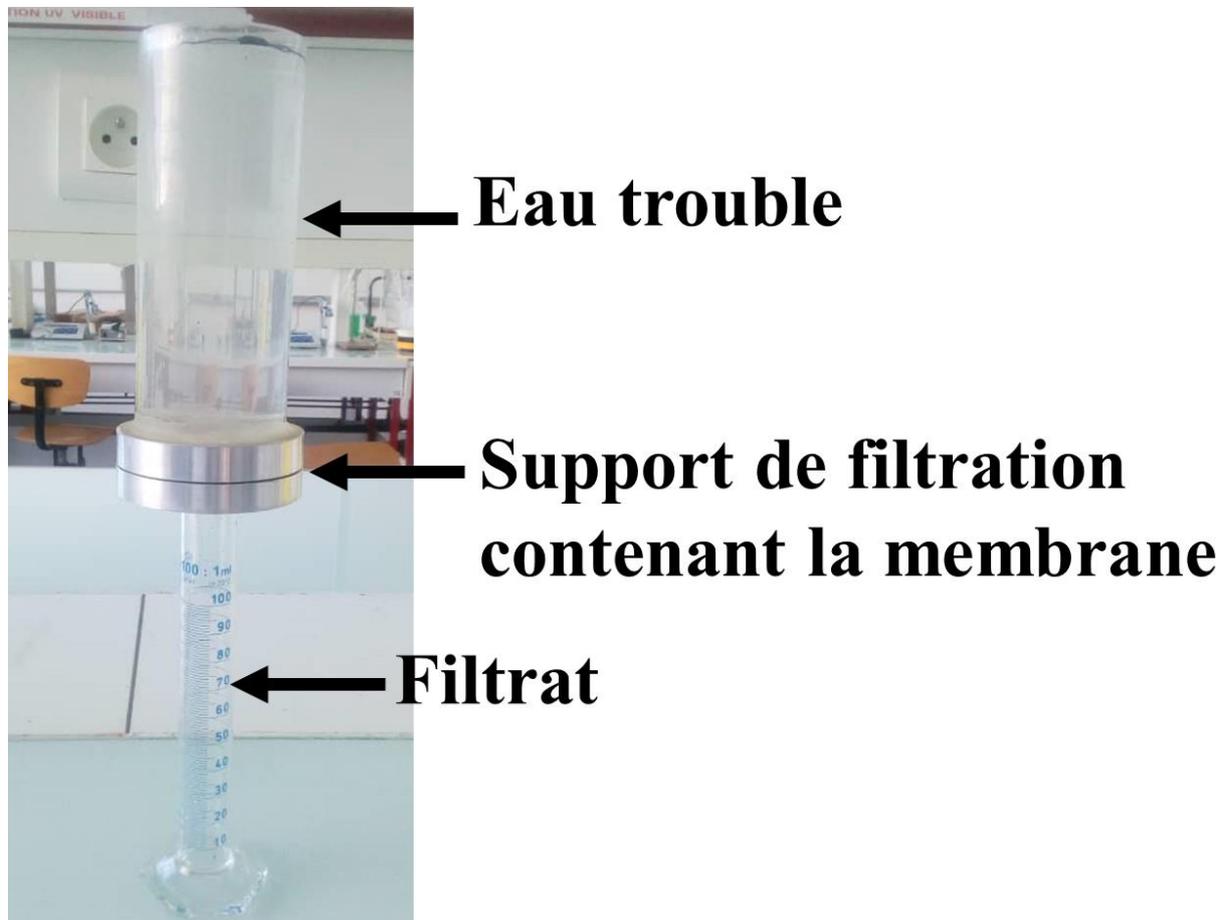


Figure 71. Dispositif de filtration des eaux.

III.3.2.1. Filtration à travers les supports d'essai CM04 et CM34

La performance des supports d'essai CM04 et CM34 a été évaluée par filtration d'une suspension aqueuse au Laboratoire de Chimie Inorganique Appliqué (LCIA) de l'Université de Yaoundé 1. Cette suspension a été produite par mélange d'un litre eau de robinet avec 3 g d'argile KG broyée et tamisée à 125 μm . Aucun dispersant n'a été ajouté. La solution ainsi obtenue a été homogénéisée par agitation magnétique pendant 5h, puis décantée pendant 24h afin d'obtenir une solution avec des particules de tailles inférieures à 2 μm selon la loi de Stokes. La suspension obtenue a été caractérisée en mesurant ses propriétés physiques ; en l'occurrence le pH, la conductivité, le sel dissous, l'oxygène dissous, le potentiel d'oxydo-réduction, et la turbidité. La turbidité a été mesurée à l'aide d'un turbidimètre de marque PCE-TUM 20 et le multimètre PCE-PHD 1 a été utilisé pour les mesures des autres paramètres. Le taux de réduction (Tr) de chaque paramètre est obtenue suivant l'équation 9 (Tableau VI).

Les tests de filtration d'eau trouble ont donné des résultats intéressants. Ces résultats (Tableau XXI) montrent que les deux supports d'essais ont des performances différentes. Le pH de l'eau est réduit de 8,21 (valeur faiblement basique) à 7,36 (pour CM04) et 7,51 (pour CM34). La présence de l'hydroxyapatite (minéral basique) dans le support CM34 serait à l'origine de la valeur légèrement élevée du pH du filtrat obtenu par filtration sur ce dernier par rapport à celui du filtrat obtenu par filtration sur CM04. Ce résultat met en évidence l'influence des supports sur le pH des filtrats. Les taux de réduction (Tr) par filtration sur le support CM04 sont de 97,70% pour la turbidité, 81,08% pour la conductivité, 85,71% pour les sels dissouts et 36,00% pour l'oxygène dissout. La filtration à travers CM34 a permis de réduire jusqu'à 99,26% de turbidité, 90,62% de conductivité, 85,71% de sels dissouts et 44,00% d'oxygène dissout.

Tableau XXI. Paramètres de l'eau avant et après filtration sur les supports d'essai

		pH	Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Turbidité (UTN)	Sels dissouts (%)	Oxygène dissout (mg/L)
Avant filtration		8,21	1396	77	0,07	2,50
CM04	C_{perméat}	7,36	264	1,77	0,01	1,60
	T_r (%)		81,08	97,70	85,71	36,00
CM34	C_{perméat}	7,51	131	0,57	0,01	1,40
	T_r (%)		90,62	99,26	85,71	44,00

Malgré la porosité élevée de CM34 par rapport à celle de CM04 (Figure 54) et quel que soit le paramètre physique considéré, la filtration à travers CM34 conduit à des taux de réduction plus élevés que celle à travers CM04 (Tableau XXI). Ce résultat peut être attribué à la différence de la distribution moyenne des tailles de pores. En effet CM34 a une taille moyenne de pore plus faible que CM04 ; soit 0,15 μm et 0,19 μm respectivement (Figure 52). Ainsi, la sélectivité des supports est fonction de la distribution des tailles des pores. Les taux de réduction de la turbidité obtenue (97,70% et 99,26% pour CM04 et CM34 respectivement) sont proches de ceux obtenus par certains auteurs. À titre d'exemple, Achiou et al. (2016) [18] réduit 99,40% de turbidité en filtrant un effluent issu de l'industrie du textile ; Barrouk et al. (2015) [64] a atteint 96,00% et 99,00% de rétention de résidus de peinture par microfiltration et ultrafiltration membranaire respectivement, et Mouiya et al. (2018) [67] a réduit jusqu'à 99,80% de turbidité en filtrant plusieurs effluents d'origines diverses. Néanmoins, les taux de réduction de turbidité obtenus par Eom et al. (2015) [119] par filtration d'effluent huileux (84,10%, 84,20% et 86,10%) sont plus faibles que ceux obtenus dans ce travail. Les eaux sont aussi caractérisées par des couleurs brune et incolore avant et après filtration respectivement (Figure 72).

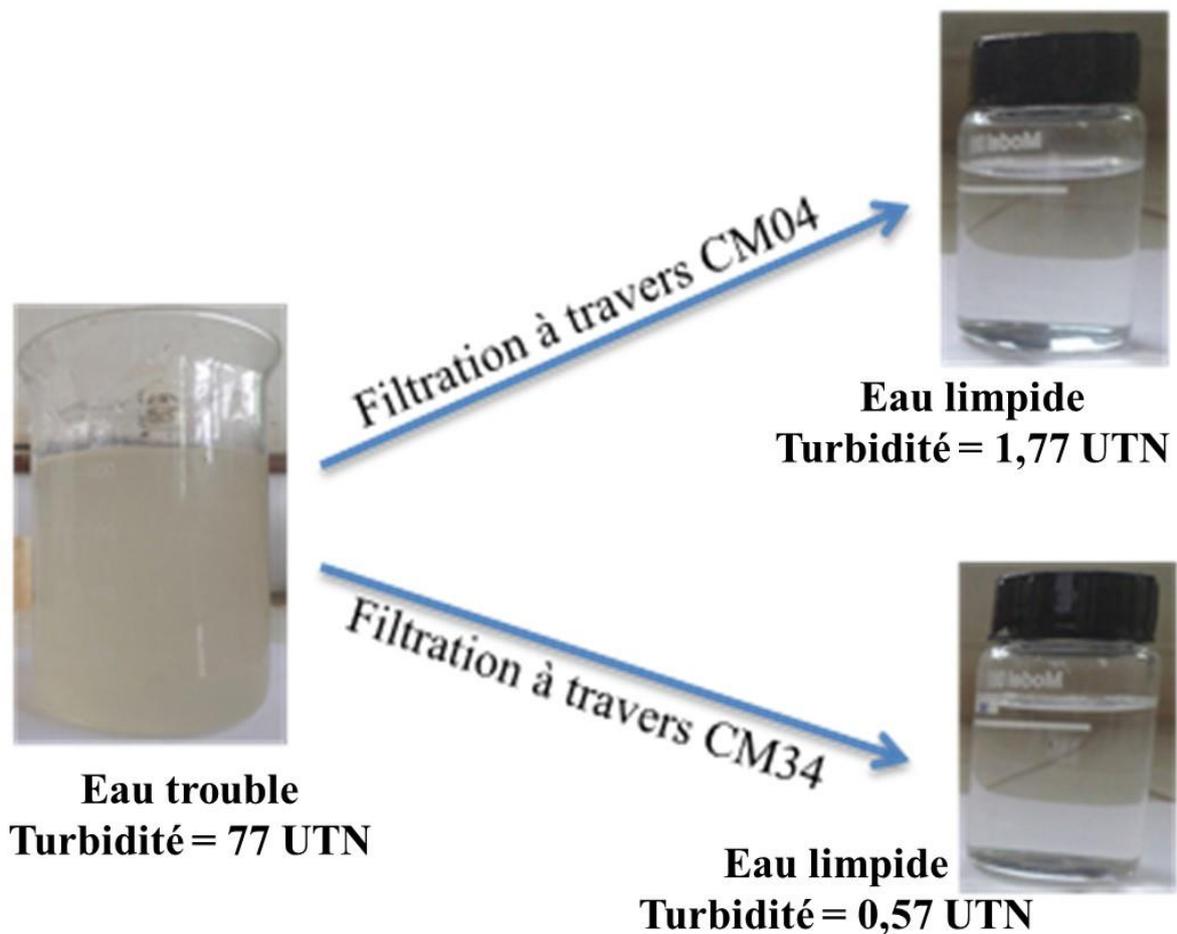


Figure 72. État physique des eaux avant et après filtration.

III.3.2.2. Filtration à travers les membranes isotropes

Les tests de filtration sur les membranes ont été effectués à l'ENSIL-ENSCI de l'Université de Limoges. Les performances de ces membranes isotropes ont été évaluées avec une eau recomposée donc les propriétés sont proches de celles des eaux de surfaces et de puits. Cette eau a été obtenues par mélange de l'eau de robinet avec de la substance humique (10 mg/L), de l'argile (bentonite, 50 mg/L) et de l'acide chlorhydrique (37%, 3,6 mL de HCl pour 25 L d'eau). Le mélange est ensuite agité mécaniquement afin de dissoudre au maximum les particules humiques et argileuses. Les paramètres physiques de l'eau qui ont permis d'évaluer les performances des différentes membranes sont : la turbidité – le pH – la conductivité – le

potentiel redox – l’absorbance – la distribution granulométrique des particules dans les eaux. Le montage de filtration utilisé est identique au précédent (Figure 71). Les filtrations ont été réalisées sans application d’une force extérieure ; les pressions exercées sont uniquement dues à la force de gravitationnelle (Équation 30). Le pH, le potentiel d’oxydo-réduction, la conductivité électrique, la turbidité, l’absorbance et la demande en carbone organique des eaux avant et après filtration sont présentés dans le tableau XXII ci-après.

Tableau XXII. Paramètres de l’eau avant et après filtration sur les membranes isotropes

Paramètres	Avant filtration	Après filtration				ANOR	Norme Française
		SM0	SM1	SM2	SM3		
pH	5,9	6,87	6,56	6,56	6,9	6,5 - 8,5	6,5 - 9
Potentiel Redox (mV)	225	195	201	206	208		///
Conductivité ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	328	290	269	337	316	100 - 200	180 - 1000
Turbidité (UTN)	12,06	0,74	0,36	0,64	0,23	0 - 5	≤ 1
Tr (%)		93,86	97,01	94,69	98,09		///
Absorbance	0,267	0,270	0,040	0,035	0,024		///

Les résultats obtenus montrent de façon générale que les filtrats obtenus peuvent être directement consommés par l’Homme. En effet, suivant les exigences de l’Agence des Normes et de la Qualité (ANOR) du Cameroun et de "l’arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine" faisant office de norme Française applicable à la qualité de l’eau destinée à la consommation humaine, le pH, la conductivité et la turbidité des filtrats répondent aux critères de qualité exigés par cet arrêté [120].

De façon générale, les filtrats ont un pH proche de 7 ; ce qui indique une réduction des ions hydroniums (H_3O^+) à une concentration négligeable. Autrement dit la filtration à travers

les membranes a favorisé la neutralisation de l'eau. Cette neutralisation peut être due à une réaction acido-basique entre les membranes et la solution aqueuse ; car ces membranes contiennent les oxydes amphotère et basique tels que Al_2O_3 et CaO respectivement. Ainsi, les ions H^+ contenus dans l'eau polluée sont retenus dans la structure des membranes par réaction chimique et non par sélectivité membranaire. Compte tenu de la forte résistance à la corrosion des membranes et de la faible concentration acide de l'eau, cette réaction ne saurait avoir une conséquence négative sur les membranes. Toutefois, pour le traitement des eaux acides, un nettoyage périodique à l'eau distillée ou du robinet est nécessaire afin d'éliminer les ions acides restés dans les membranes. Le nettoyage devrait se faire par immersion de la membrane dans de l'eau distillée ou du robinet pendant quelques heures, puis rinçage à l'eau.

La turbidité des filtrats est en dessous de la limite de qualité imposée par la norme quelle que soit la membrane isotrope. Les valeurs obtenues (de 0,23 à 0,74 UTN) confirment que ces eaux sont potables et peuvent être consommées par l'Homme [120]. Ces résultats apportent l'information selon laquelle ces filtrats contiennent très peu de matière en suspension (MES) et de colloïdes. L'analyse granulométrique donnera assez d'information sur la distribution granulométrique des particules contenues dans les filtrats. Les potentiels d'oxydo-réduction des filtrats sont positifs et les valeurs obtenues sont autour de 200 mV. Ces résultats montrent que les filtrats sont bien oxygénés et par conséquent le taux de nutriments ou des particules est très faible.

Les distributions granulométriques des particules contenues dans l'eau trouble et les filtrats ont été respectivement obtenues à l'aide d'un granulomètre à diffraction laser et d'un Zeta sizer. L'eau trouble est constituée des particules des tailles micrométriques (Figure 73) ; tandis que les particules contenues dans les filtrats ont des tailles d'ordre nanométrique (Figure 74). Cette différence de distribution granulométrique est due à la sélectivité des membranes.

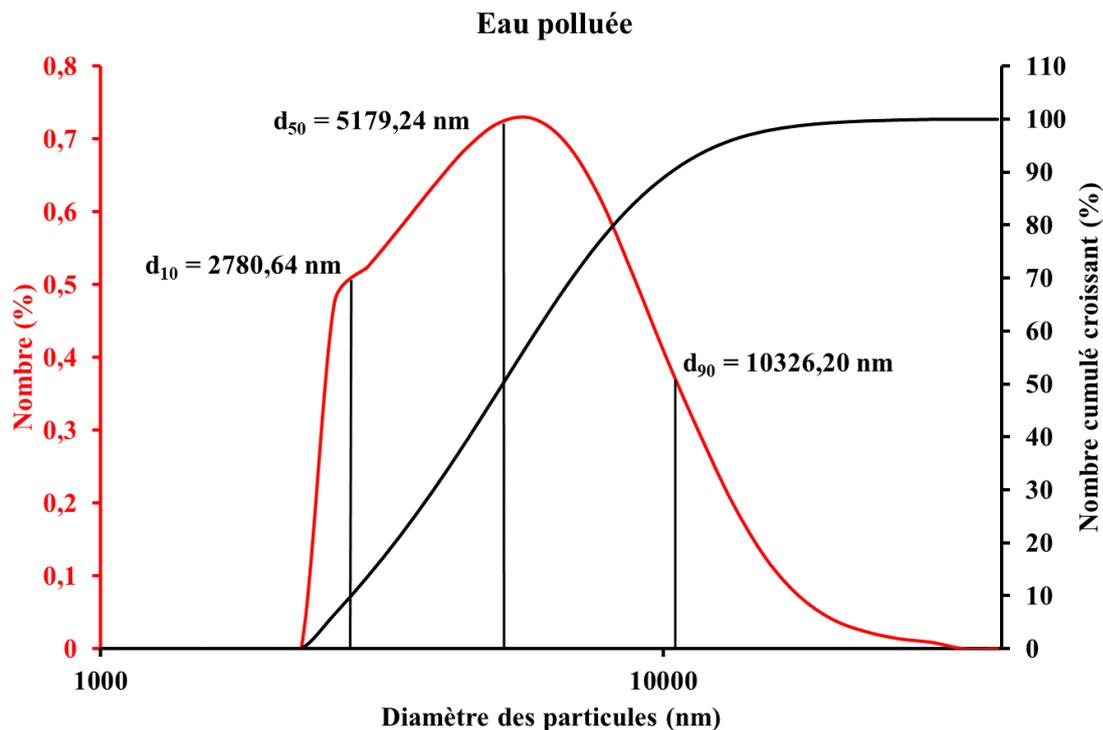
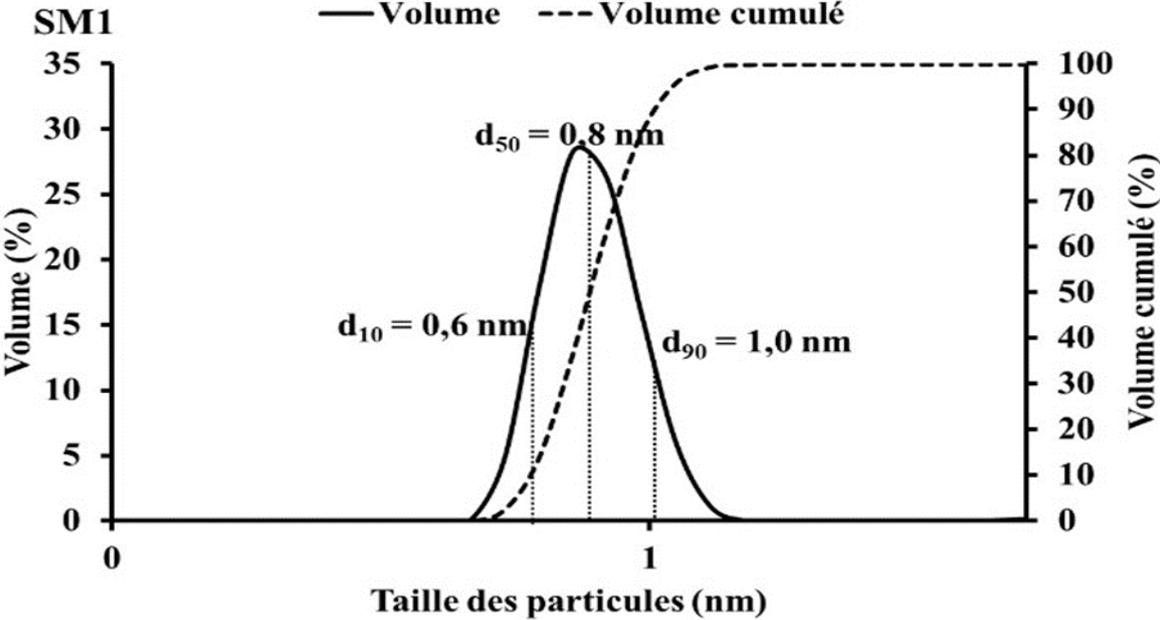
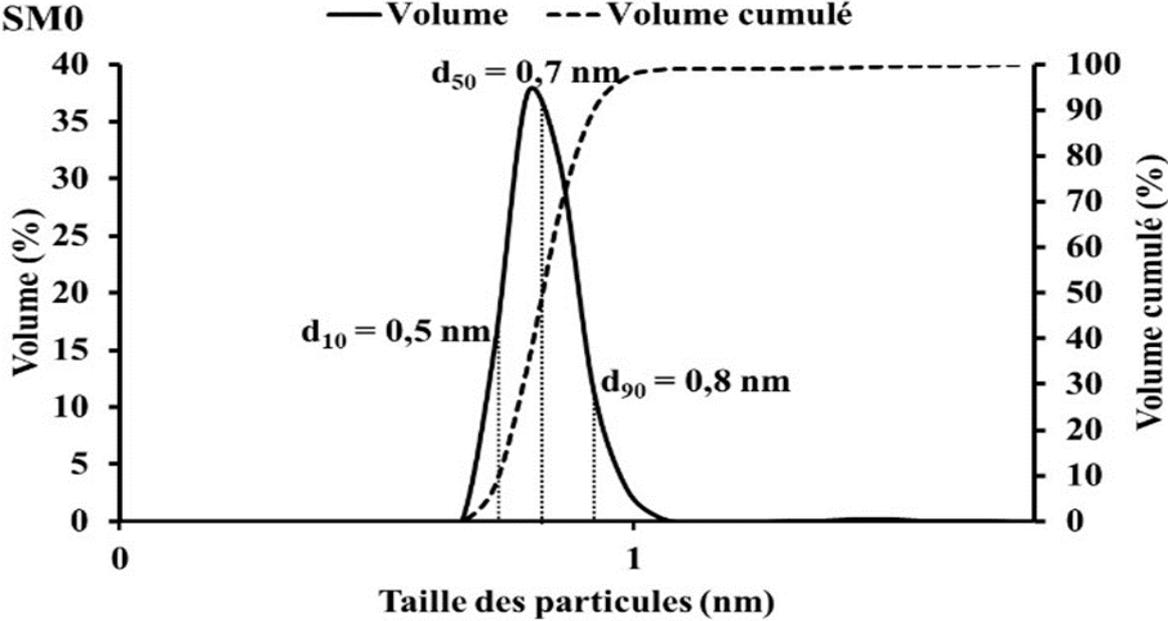


Figure 73. Distribution granulométrique des particules contenues dans l'eau trouble.

L'eau trouble est caractérisée par des particules de taille comprise entre 1150 nm et 39000 nm. 90% des particules ont une taille inférieure ou égale à 10326 nm (soit 10,32 μm). La distribution des tailles des pores des membranes étant inférieure à 1 μm (Figure 59), il est probable que la proportion des particules retenues lors des essais de filtration soit trop grande ; ce qui serait en accord avec les turbidités des filtrats obtenues. La filtration de cette eau à travers les membranes SM0, SM1, SM2 et SM3 a permis de recueillir des eaux très faiblement colonisée par des particules (Figure 74). En général, toutes les particules contenues dans ces filtrats ont une taille inférieure à 2 nm. En général, 90% des particules contenues dans les filtrats ont des tailles inférieures à 1 nm. Les filtrats obtenus par filtration à travers SM0 et SM2 sont essentiellement constitués des particules de tailles inférieurs à 1 nm (Figure 74). Pour ces filtrats, 90% des particules ont des tailles inférieures à 0,8 nm. Les particules contenues dans les filtrats de SM1 et SM3 sont aussi de très petites tailles (inférieur à 2 nm) et les d_{90} sont égal

à 1 nm pour le filtrat de SM1 et 1,3 nm pour celui de SM3 (Figure 74). En somme, la distribution des tailles des particules montre que les différents filtrats contiennent en majorité des particules de tailles inférieures à 1 nm.



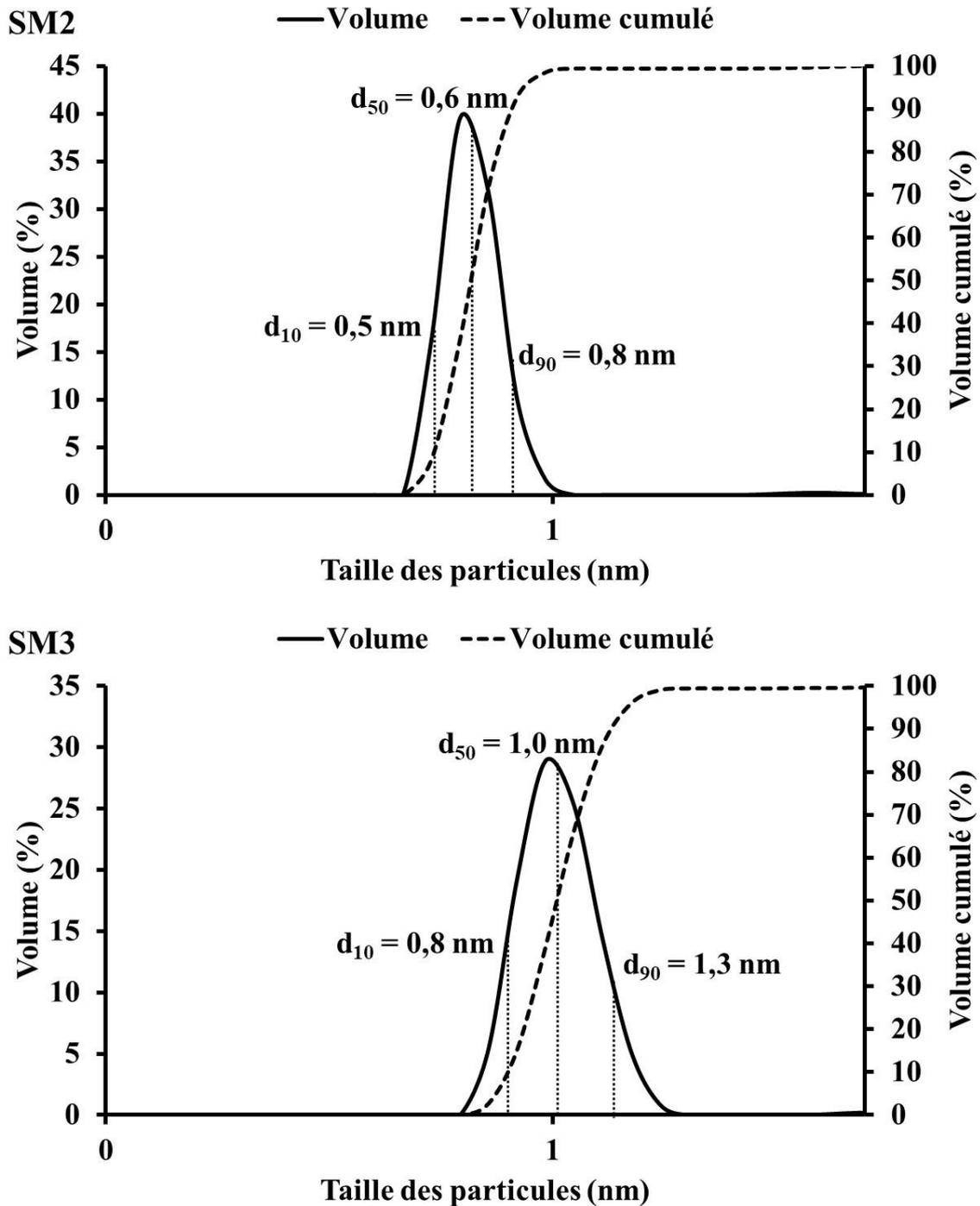


Figure 74. Distribution granulométrique des particules contenues dans les filtrats

Les membranes conçues dans le cadre de ce travail laissent donc traverser les particules ou espèce de taille inférieure 2 nm. Ainsi, tout organisme vivant ou non dont la taille est supérieure à 2 nm sera retenu par les membranes lors de la filtration. Toutefois, ceci reste vrai

tant qu'aucune pression extérieure n'est exercée ; car les essais ont été effectués sous la force gravitationnelle. Sur la base de ces résultats, il est juste d'affirmer que ces membranes isotropes sont adaptées à l'élimination des virus, des pigments, des protéines, des colloïdes, des bactéries et des particules grossières ; car ces organismes et particules ont des tailles supérieures à 2 nm [75] (Figure 14). Les filtrats issus de la filtration à travers ces membranes peuvent être directement consommés par l'Homme sans désinfection préalable, parce que les bactéries et virus sont directement éliminés par les membranes.

III.4. Colmatage et décolmatage des membranes par traitement thermique

- i) La filtration est généralement accompagnée de dépôt de substances dissoutes ou en suspension sur les surfaces externes, à l'entrée ou à l'intérieur des pores. Ces dépôts progressifs sont la cause du colmatage des membranes. Ce dernier a pour conséquence la réduction des performances des membranes. À travers ce phénomène de colmatage, le flux de filtration membranaire est réduit considérablement ; ce qui se traduit par un faible approvisionnement en eau. Afin de rendre à nouveau performant les membranes, un procédé de nettoyage est nécessaire. Les techniques de nettoyage les plus courantes sont le rinçage – le retro-lavage à l'air ou à l'eau – le nettoyage mécanique à l'aide d'une balle de mousse- le nettoyage chimique.

Dans le cadre de ce travail, la membrane SM2 a été sélectionnée afin d'effectuer des essais de décolmatage (Figure 75). La membrane SM2 a été subdivisée en trois morceaux nommés A, B et C. Le colmatage s'est effectué par immersion de ces morceaux pendant une durée de 5 jours dans l'eau polluée précédemment utilisée pour les essais de filtration sur les supports améliorés. La technique de décolmatage ou de nettoyage proposée consiste à effectuer

un nettoyage manuel à l'eau suivi d'un traitement thermique. Le traitement thermique s'est effectué à 300°C (A), 450°C (B) et 600°C (C). Afin d'évaluer l'efficacité de cette méthode de décolmatage, les surfaces spécifiques, les porosités, les absorptions d'eaux, les masses volumiques et la morphologie des surfaces (observée par MEB) des membranes ont été effectués avant colmatage et après décolmatage.

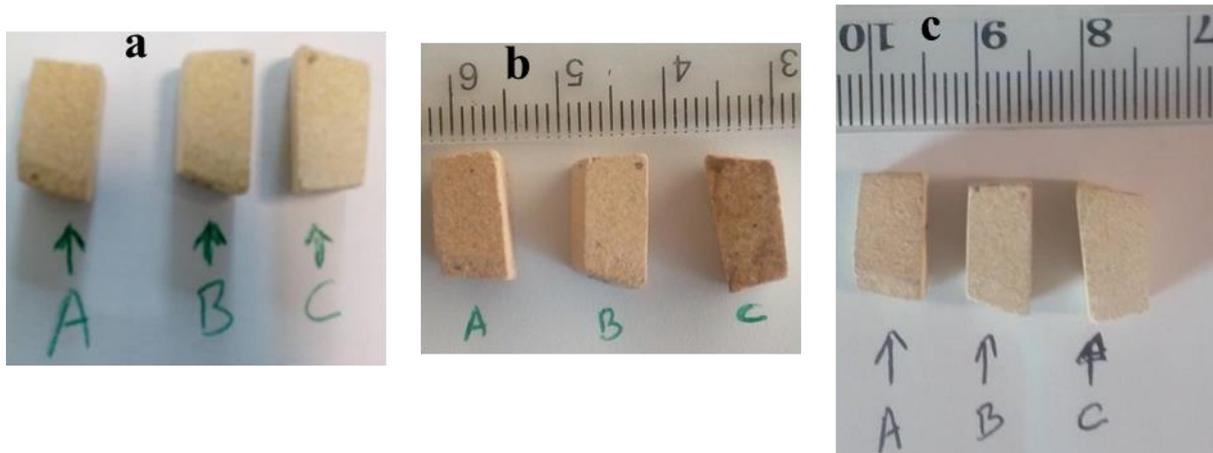


Figure 75. Membranes sélectionnées (SM2) pour les essais de nettoyage ; a) avant colmatage, b) après colmatage, c) après décolmatage

Les résultats obtenus montrent que les porosités ouvertes, les masses volumiques et l'absorption d'eau des différentes membranes sont presque identiques avant colmatage et après décolmatage (Tableau XXIII). La variation de la température de traitement thermique n'a pas d'influence sur ces propriétés. Le procédé de décolmatage proposé permet donc aux membranes de retrouver leurs propriétés de départ.

Tableau XXIII. Absorption d'eau, porosité ouverte et masse volumique apparente des membranes avant colmatage et après décolmatage.

	Absorption d'eau (%)		Masse volumique (g/cm ³)		Porosité (%)	
	Avant colmatage	Après décolmatage	Avant colmatage	Après décolmatage	Avant colmatage	Après décolmatage
A (300°C)	28,19	28,82	1,53	1,52	43,02	43,73

B (450°C)	28,69	29,03	1,52	1,47	43,50	42,72
C (600°C)	28,41	29,33	1,52	1,47	43,27	43,06

Les surfaces spécifiques des membranes ont connu des légères variations en fonction de la température de traitement thermique. À 300°C (membrane A) la surface spécifique est restée inchangée ; tandis qu'à 450°C (membrane B) et 600°C (membrane C) les surfaces spécifiques ont crû de 0,03 et 0,05 m²/g respectivement (Figure 76). Ces légères différences sont négligeables ; car elles n'influencent pas significativement les performances des membranes. Toutefois, il est important de noter que le traitement thermique après colmatage pourrait avoir une influence sur la surface spécifique des membranes. Cette influence sera fonction de la nature de la matière colmatante. Si elle est riche en matière organique, des nouveaux orifices (pores ou fissures) pourraient se créer lors du traitement thermique ; ce qui aura pour conséquence une augmentation de la surface spécifique.

Surface BET de A, B et C

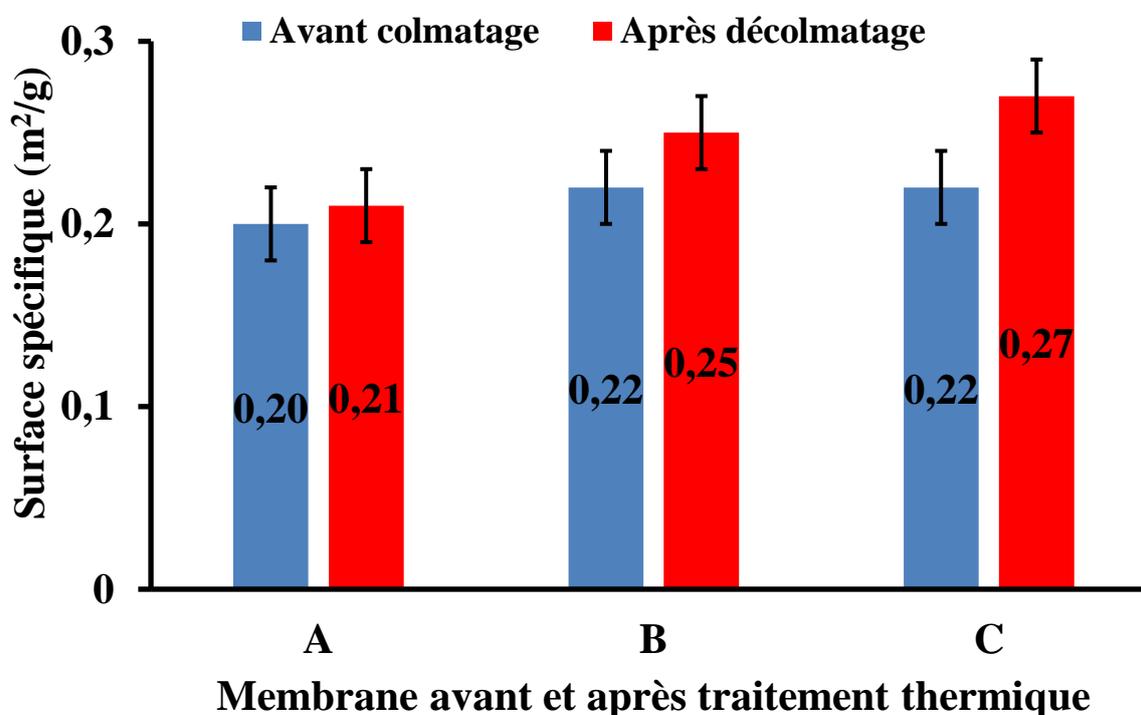


Figure 76. Surfaces spécifiques des membranes avant colmatage et après décolmatage.

Le traitement thermique après colmatage a permis de restituer la morphologie des membranes. À travers les images MEB, l'on constate que les pores surfaciques après décolmatage thermique sont complètement ouverts (Figure 77). Quelle que soit la température de traitement thermique, les membranes présentent des surfaces complètement dégagées de tout élément colmatant et sont semblables aux membranes initiales.

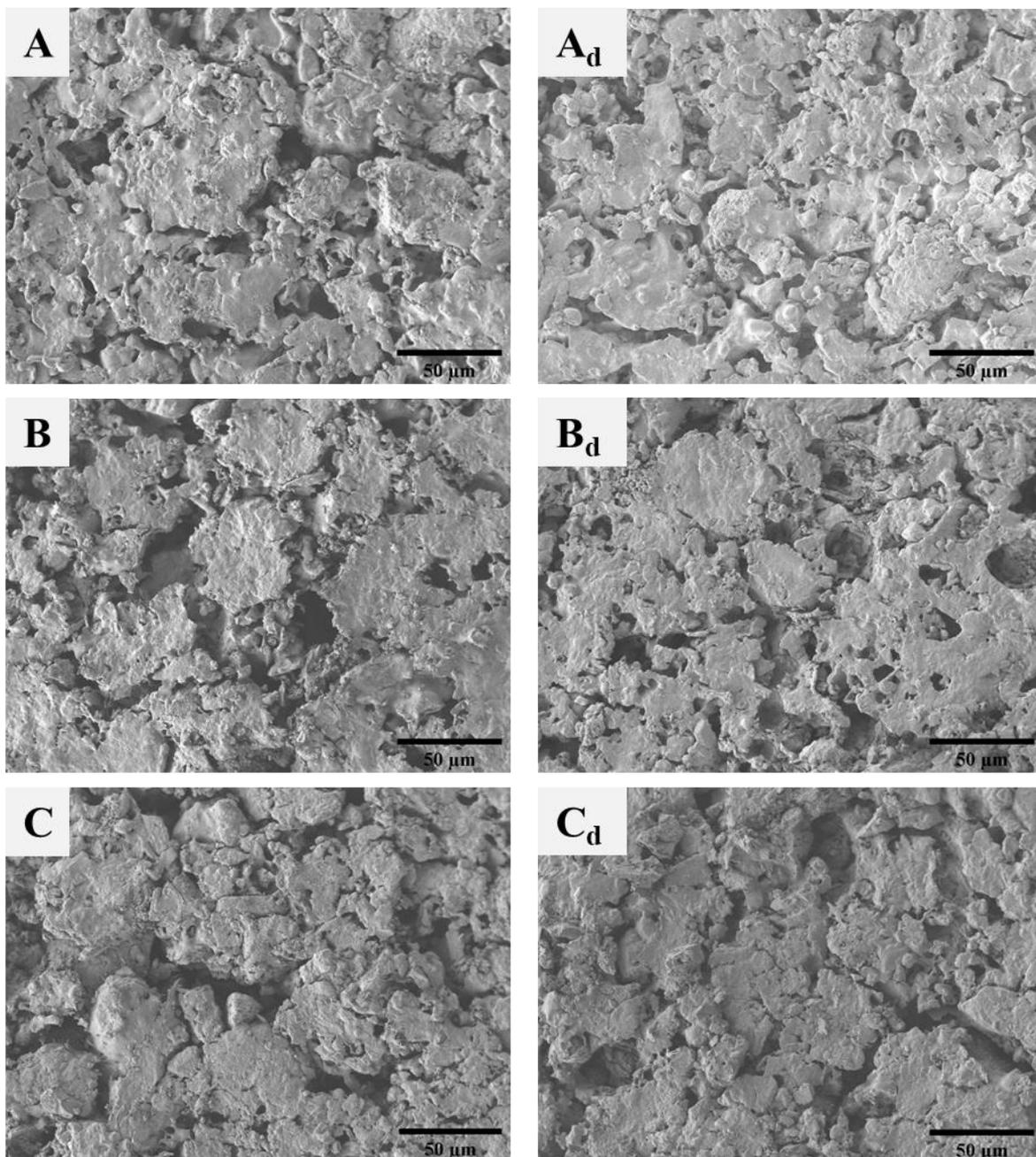


Figure 77. Morphologie des membranes avant colmatage (A, B, C) et après décolmatage (Ad, Bd, Cd)

De ces résultats il découle que la variation de la température de traitement thermique n'influence pas les propriétés des membranes. Le traitement thermique pourrait donc être effectué à 300°C afin de réduire le coût de nettoyage des membranes. Par ailleurs, ces résultats permettent d'émettre l'hypothèse selon laquelle le traitement thermique n'aurait pas été utile pour renouveler la performance des membranes. Cette hypothèse peut justifier la similarité des résultats obtenus. En effet, compte tenu du fait que le colmatage s'est effectué sans pression extérieure, les matières en suspension ou dissoutes n'ont pas pu pénétrer les membranes à travers leurs pores et donc le colmatage se serait produit par simple obstruction des pores de surface sans réel impact sur les pores internes. Le nettoyage manuel à l'eau du robinet ou distillée aurait donc été suffisant pour éliminer l'ensemble des éléments colmatants. Ainsi, pour les usages domestiques de ces membranes, un traitement thermique n'est pas utile pour le renouvellement des performances de ces dernières. Les membranes peuvent être nettoyées par simple lavage à l'eau avec ou sans savon et à l'aide d'une éponge non métallique.



*CONCLUSION GÉNÉRALE
ET PERSPECTIVES*

Ce travail avait pour objectif général de contribuer à la valorisation des matériaux locaux (argiles, amidon de manioc) et des déchets (os de bovin) dans l'élaboration des membranes de filtration des eaux peu coûteux pouvant être mises à la disposition des ménages les moins nantis. Pour ce faire, l'étude de l'effet de la température, de la nature et de la proportion des agents porogènes a permis de définir les meilleurs paramètres de production de ces membranes céramiques. La caractérisation des matières premières s'est effectuée à travers les analyses minéralogiques (DRX et IR), thermiques (ATG/DSC, Analyse dilatométrique), la granulométrie laser et la fluorescence X. Les résultats obtenus montrent que :

L'argile MY3 de Mayouom est constituée de 75,6% de kaolinite, 10,4% de quartz, 7,4% d'illite, 1,7% de goethite et 2,4% d'anatase. Elle est constituée des particules dont 90% ont une taille inférieure ou égale à 33,55 μm et les oxydes majeurs sont SiO_2 (48,52%) et Al_2O_3 (32,24%). L'argile KG de Koutaba est constituée de 44,0% kaolinite, 42,2% quartz, 7,3% montmorillonite, 4,5% goethite et 2,1% d'anatase + rutile. Les oxydes majeurs sont SiO_2 (58,32%) et Al_2O_3 (19,97%). 90% des particules ont une taille inférieure ou égale à 47,07 μm . L'amidon de manioc AM est essentiellement constitué de matière organique ; car sa perte au feu est de 99,92% et le spectre IR montre uniquement des bandes d'absorption des groupes fonctionnels constitués de carbone, hydrogène et oxygène. La distribution granulométrique a permis de confirmer que 90% des particules ont une taille inférieure ou égale à 30,80 μm . La cendre d'os de bovins OB obtenue à 700°C après 2h de calcination est constituée en majorité de 54,65% de CaO et 40,24% de P_2O_5 . Le principal minéral en est l'hydroxyapatite et 90% des particules ont une taille inférieure ou égale à 111,59 μm .

L'élaboration des membranes céramiques s'est effectuée en deux étapes. La première visait la production des supports d'essai dont les propriétés devaient permettre de définir les conditions d'obtention des membranes isotropes. Ces supports d'essai et membranes isotropes

ont été caractérisés par analyse minéralogique (DRX), thermique (analyse dilatométrique et conductivité thermique), microstructurale (MEB et distribution en taille des pores), physique (perte de masse, retrait linéaire, surface spécifique BET, porosité, absorption d'eau, masse volumique apparente et densité), chimique (résistance chimique à la corrosion) et mécanique (résistance à la flexion trois points).

Les supports membranaires d'essai élaborés présentent de façon générale des propriétés mécaniques, microstructurales, physiques et chimiques acceptables. Les résultats obtenus ont montré que leurs propriétés s'améliorent avec l'augmentation de la température. Le traitement thermique a permis la formation de la mullite qui contribue efficacement à la solidification des supports. Les produits obtenus ne présentent aucun défaut surfacique mais probablement des défauts internes, ce qui expliquerait les variations non linéaires des résistances à la flexion. Malgré les faibles valeurs de porosités des supports obtenues à 1150°C, cette température s'est révélée être idéale pour la production des membranes anisotropes car ces supports ont les meilleures propriétés mécanique et chimique. Les supports élaborés à base d'os de bovins comme agent porogène sont plus denses par rapport à ceux obtenus avec l'amidon de manioc. Les supports obtenus sont constitués des macropores dont les tailles sont inférieures à 0,23 μm ; ce qui est favorable à une microfiltration des eaux. Malgré la possibilité d'usage de ces supports, il était important d'ajuster les paramètres d'élaboration afin d'obtenir des membranes améliorées avec des meilleures propriétés.

Les membranes isotropes (SM0, SM1, SM2 et SM3) ont été obtenues à 1150°C, pendant 2h de cuisson et à la vitesse de 2°C/min entre la température ambiante et 700°C puis 5°C/min entre 700°C et 1150°C. Les résultats obtenus montrent qu'elles ont une porosité comprise entre 30 % et 45% et des très faibles surfaces spécifiques (entre 0,92 et 1,64 m^2/g). La morphologie des membranes a montré qu'elles ont une structure en feuillet dont la cohésion entre les feuillets dépend de la nature de l'agent porogène ajouté. Ces membranes sont utilisables dans la

microfiltration et l'ultrafiltration ; car elles sont constituées des macropores de faible taille et des micropores. Leurs perméabilités sont élevées par rapport à celles des supports d'essai et varient en fonction de la nature de l'agent porogène. Les tests de résistance à la corrosion ont montré que les membranes SM0 et SM1 peuvent être utilisées pour les filtrations des eaux acides ; tandis que SM2 et SM3 sont adaptées au traitement des eaux basiques. L'augmentation de la proportion de KG a contribué à la croissance des résistances mécaniques des membranes isotropes ; car elles sont plus résistantes que les supports d'essai et peuvent par conséquent être utilisées dans les ménages avec moins de risque de destruction par choc mécanique. Par ailleurs, les faibles valeurs de conductivité thermique (comprises entre $0,54 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ et $0,40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) offrent à ces membranes l'aptitude d'être utilisées à long terme dans les régions tropicales où il fait généralement chaud avec moins de risque de brûlure de l'utilisateur.

Les essais de filtration sur les supports d'essai CM04 et CM34 ont permis d'obtenir des eaux pouvant être consommées par les ménages. Les filtrats obtenus ont un pH neutre et des valeurs de turbidité très faible ($1,77 \text{ UTN}$ pour CM04 et $0,57 \text{ UTN}$ pour CM34). Les filtrations à travers les membranes isotropes ont permis d'obtenir des eaux à pH neutre et des turbidités inférieures à 1 UTN . Ces applications ont permis de constater que les supports et membranes de référence sont moins sélectifs que les autres, car ils ont des valeurs de turbidité plus élevées. Sur la base du pH, de la conductivité et de la turbidité des filtrats obtenus à travers les membranes isotropes, l'on peut conclure que ces dernières peuvent être utilisées pour la production des eaux destinées à la consommation humaine, en référence à l'ANOR et à la norme française sur la qualité des eaux, norme entrée en vigueur le 11 janvier 2007 [120].

Afin de confirmer les résultats obtenus sur les procédés de filtration (microfiltration et ultrafiltration) et d'évaluer les performances des membranes élaborées, certaines analyses et travaux doivent être effectués en complément à ceux-ci :

➤ Une mesure de la porosité et de la distribution des tailles des pores des membranes doit être effectuée à l'aide d'un porosimètre à mercure afin de confirmer ou d'infirmer les résultats obtenus par la méthode de la poussée d'Archimède et grâce au logiciel ImageJ.

➤ Des essais de filtration doivent être effectués avec des eaux des puits et forages sur une longue période (12 mois minimum) afin d'avoir une idée sur la performance de ces membranes. Cette performance pourrait être évaluée sur le comportement des membranes face au nettoyage manuel ainsi que leur durée de vie.

➤ Un dispositif de filtration (filtre) adapté aux ménages doit être pensé et produit afin que les membranes puissent être valorisées à l'échelle industrielle pour une production de masse et une mise à la disposition des ménages.

➤ Une étude de l'effet de la température de calcination de l'os de bovin sur les propriétés des membranes pourra être faite afin de rentabiliser la valorisation de ces déchets.

RÉFÉRENCES

- [1] Djeuda T. H. B., Tanawa E., Ngikam E., Temgoua E., Massana B.N. and Djombe G., L'eau au Cameroun : Approvisionnement en eau, *Press. Uni. Yaoundé*, 359p (2001).
- [2] Tanawa E., Djeuda T. H. B., Ngnikam E., Temgoua E., and Siakeu J., Habit and protection of water resources in suburban areas in African cities, *Build. Environ.*, 545, 1–7, (2001).
- [3] Nguendo Yongsy H. B., Salem G., and Bruneau J. C., Epidémiologie géographique des maladies diarrhéiques à Yaoundé (Cameroun), *Mappemonde*, 89, 1–17, (2008).
- [4] Dumoutier S., Sources of contamination in springs and wells used for drinking water in low-income communities of Yaoundé, Cameroon, *Master, Granfield Univ.*, Silsoe, England, 124p (2003).
- [5] Sarkar S., Bandyopadhyay S., Larbot A. and Cerneaux S., New clay-alumina porous capillary supports for filtration application, *J. Memb. Sci.*, 392–393, 130–136, (2012).
- [6] Talidi A., Saffaj N., Kacemi K., Alami Younsi S., Albizane A. and Chakir A., Processing and characterization of tubular ceramic support for microfiltration membrane prepared from pyrophyllite clay, *Stud. și Cercet. Științifice*, 12, 263–268, (2011).
- [7] Li S. and Li N, Influences of composition of starting powders and sintering temperature on the pore size distribution of porous corundum-mullite ceramics, *Sci. Sinter.*, 37, 173–180, (2005).
- [8] Khemakhem S., Larbot A., and Ben Amar R., New ceramic microfiltration membranes from Tunisian natural materials : Application for the cuttlefish effluents treatment, *Ceram. Int.*, 35, 55–61, (2009).

- [9] El Baraka N., Saffaj N., Mamouni R., Lakinfli A., Alami Younsi S., Albizane A. and El Haddad M., Development and characterization of flat membrane supports based on Moroccan clay, in *Association Franco-Maghrébine, VII èmes Journées d'Etudes Techniques*, 1-8, (2012).
- [10] Prochaska K., Konował E., Sulej-chojnacka J. and Lewandowicz G., Physicochemical properties of cross-linked and acetylated starches and products of their hydrolysis in continuous recycle membrane reactor, *Colloids Surf. B: Biointerf.*, 74, 238–243, (2009).
- [11] Amin S. K., Abdallah H. A. M., Roushdy M. H. and El-Sherbiny S. A., An overview of production and development of ceramic membranes, *Int. J. Appl. Eng. Res.*, 11, 7708–7721, (2016).
- [12] Ben Ali M., Hamdi N., Rodriguez M. A., Mahmoudi K. and Srasra E., Preparation and characterization of new ceramic membranes for ultrafiltration, *Ceram. Int.*, 44, 2328–2335, (2018).
- [13] Belibi Belibi P., Cerneaux S., Rivallin M., Ngassoum M.B. and Crétin. M., Elaboration of low-cost ceramic membrane based on local material for microfiltration of particle from drinking water, *J. Appl. Chem.*, 3, 1991–2003, (2014).
- [14] Saffaj N., Persin M., Alami Younsi S., Albizane A., Cretin M. and Larbot A., Elaboration and characterization of microfiltration and ultrafiltration membranes deposited on raw support prepared from natural Moroccan clay: Application to filtration of solution containing dyes and salts, *Appl. Clay Sci.*, 31, 110–119, (2006).
- [15] Qabaqous O., Tijani N., Bennani M. N. and El Krouk A., Preparation and characterization of supports plans from the (Rhassoul) Clay for mineral membranes, *Mater. Environ. Sci.*, 5, 2244–2249, (2014).

[16] Alghamdi H., Dakhane A., Alum A. and Abbaszadegan M., Synthesis and characterization of economical , multi-functional porous ceramics based on abundant aluminosilicates, *Mater. Des.*, 152, 10–21, (2018).

[17] Ghouil B., Harabi A., Bouzerara F., Boudaira B., Guechi A., Demir M. M. and Figoli A., Materials Characterization Development and characterization of tubular composite ceramic membranes using natural alumino-silicates for micro filtration applications, *Mater. Charact.*, 103, 18–27, (2015).

[18] Achiou B., Elomari H., Ouammou M., Albizane A., Bennazha J., Alami Younsi S., El Amrani I.E. and Aaddane A., Elaboration and characterization of flat ceramic microfiltration membrane made from natural Moroccan pozzolan (Central Middle Atlas), *J. Mater. Environ. Sci.*, 7, 196–204, (2016).

[19] Saffaj N., El Baraka N., Mamouni R., Zgou H., Laknifli A., Alami Younsi S., Darmane Y., Aboukacem M. and Mokhtari O., New bio ceramic support membrane from animal bone, *J. Microbiol. Biotechnol. Res. Sch.*, 3, 1–6, (2013).

[20] Sandoval M. L., Talou M. H., Tomba A. G., Camerucci M. A., Gregorová E. and Pabst W., Porous cordierite-based ceramics processed by starch consolidation casting – Microstructure and high-temperature mechanical behavior, *Ceram. Int.*, 44, 3893–3903, (2018).

[21] Norhayati A., Maisarah B. M., Muhd A. A., Nurhanna Z. and Ahmad I. F., Effect of starch addition on microstructure and strength of ball clay membrane, *J. Teknol. Sciences Eng.*, 69, 117–120, (2014).

[22] Misrar W., Loutou M., Saadi L., Mansori M., Waqif M. and Favotto C., Cordierite containing ceramic membranes from smectetic clay using natural organic wastes as pore-forming agents, *J. Asian Ceram. Soc.*, 5, 199–208, (2017).

[23] Saffaj N., Loukili H., Alami Younssi S., Albizane A., Bouhria M., Persin M. and

Larbot A., Filtration of solution containing heavy metals and dyes by means of ultrafiltration membranes deposited on support made of Moroccan clay, *Des.*, 168, 301–306, (2004).

[24] Kamseu E., Leonelli C., Boccaccini D. N., Veronesi P., Miselli P., Pellacani G. and Chinje Melo U., Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon, *Ceram. Int.*, 33, 851–857, (2007).

[25] Njindam O. R., Njoya D., Mache J. R., Mouafon M., Messan A. and Njopwouo D., Effect of glass powder on the technological properties and microstructure of clay mixture for porcelain stoneware tiles manufacture, *Constr. Build. Mater.*, 170, 512–519, (2018).

[26] Njoya D., Hajjaji M., Baçaoui A. and Njopwouo D., Microstructural characterization and influence of manufacturing parameters on technological properties of vitreous ceramic materials, *Mater. Characterization*, 61, 289–295, (2010).

[27] Nana Koumtoudji Lecomte G. L., Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite, *Doctorat Ph/D, Université de Limoges*, Limoges, France, 214p, (2004).

[28] Sobczak A., Kowalski Z. and Wzorek Z., Preparation of hydroxyapatite from animal bones, *Acta Bioeng. Biomech.*, 11, 23–28, (2009).

[29] Ooi C. Y., Hamdi M. and Ramesh S., Properties of hydroxyapatite produced by annealing of bovine bone, *Ceram. Int.*, 33, 1171–1177, (2007).

[30] Khoo W., Nor F. M., Ardhyanta H. and Kurniawan D., Preparation of natural hydroxyapatite from bovine femur bones using calcination at various temperatures, *Procedia Manuf.*, 2, 196–201, (2015).

[31] Barakat N. A. M., Khila M. S., Omran A. M., Sheikh F. A. and Kim H. Y., Extraction of pure natural hydroxyapatite from the bovine bones bio waste by three different methods, *J. Mater. Process. Technol.*, 209, 3408–3415, (2009).

- [32] Mohandes F., Salavati-niasari M., Fathi M. and Fereshteh Z., Hydroxyapatite nanocrystals : Simple preparation , characterization and formation mechanism, *Mater. Sci. Eng. C*, 45, 29–36, (2014).
- [33] Zivcová Z., Gregorová E., Pabst W., Smith D. S., Michot A. and Poulhier C., Thermal conductivity of porous alumina ceramics prepared using starch as a pore-forming agent, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 29, 347–353, (2009).
- [34] Xu Y., Miladinov V. and Hanna M. A., Synthesis and characterization of starch acetates with high substitution, *Cereal Chem.*, 81, 735–740, (2004).
- [35] Singh N., Singh J., Kaur L., Sodhi N. S. and Gill B. S., Morphological , thermal and rheological properties of starches from different botanical sources, *Food Chem.*, 81, 219–231, (2003).
- [36] Sevenoue O., Hill S. E., Farhat I. A. and Mitchell J. R., Organisation of the external region of the starch granule as determined by infrared spectroscopy, *Int. J. Biol. Macromol.*, 31, 79–85, (2002).
- [37] Reginald H. W. and Belton P. S., A Fourier-transform infrared study of wheat starch gels, *Carbohydr. Res.*, 180, 339–344, (1988).
- [38] Frederick J., Warren M. J. and Flanagan G. B., Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch ordered structure- a joint FTIR-ATR, NMR, XRD and DSC study, *Carbohydr. Polym.*, 139, 35–42, (2016).
- [39] Fang J. M., Fowler P. A., Tomkinson J. and Hill C. A. S., The preparation and characterization of a series of chemically modified potato starches, *Carbohydr. Polym.*, 47, 245–252, (2002).
- [40] Demiate I. M., Dupuy N., Huvenne J. P., Cereda M.P. and Wosiacki G., Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical

structure determined by FTIR spectroscopy, *Carbohydr. Polym.*, 42, 149–158, (2000).

[41] Capron I., Robert P., Colonna P. and Brogly M., Starch in rubbery and glassy states by FTIR spectroscopy, *Carbohydr. Polym.*, 68, 249–259, (2007).

[42] Schmiele M., Sampaio U. M. and Clerici M. T. P. S., Basic principles: composition and properties of starch, *Academic Press, London, England*, 460p, (2019).

[43] Mulder M., Basic principles of membrane technology, *Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Germany*, 575p, (1996).

[44] Kecili K., Etude et caractérisation de membranes synthétiques organiques immergées de microfiltration (MF) et d'ultrafiltration (UF) employées pour la production d'eau destinée à la consommation humaine : Intensification des opérations de déconditionnement et de nettoyage, *Doctorat Ph/D, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), Paris, France*, 211p, (2006).

[45] Somiya S. Aldinger F., Claussen N., Spriggs R.M., Uchino K., Koumoto K. and Kaneno M., Handbook of Advanced Ceramics Volume II: Processing and their Applications, *Academic Press, London, England*, 511p, (2003).

[46] Keizer K., Leenaars A. P. M. and Burggraaf A. J., Inorganic, porous membranes preparation, structure and potential applications, *Ceram. Adv. Energy Technol.*, 367–385, (1984).

[47] Lonsdale H. K., The growth of membrane technology, *J. Memb. Sci.*, 10, 81–181, (1982).

[48] Bhave R. R., Inorganic membranes: synthesis, characteristics and applications, *Van Nostrand Reinhold, New York, USA*, 477p, (1991).

[49] Saffaj N., Persin M., Alami Younssi S., Albizane A., Bouhria M., Loukili H.,

Dach H. and Larbot A., Removal of salts and dyes by low ZnAl₂O₄ – TiO₂ ultrafiltration membrane deposited on support made from raw clay, *Sep. Purif. Technol.*, 47, 36–42, (2005).

[50] Rekik S. B., Bouaziz J., Deratani A. and Baklouti S., Development of an Asymmetric Ultrafiltration Membrane from Naturally Occurring Kaolin Clays : Application for the Cuttlefish Effluents Treatment, *J. Membr. Sci. Technol.*, 6, 1–12, (2016).

[51] Burggraaf A. J. and Cot L., Fundamental of inorganic membrane science and technologie, *Elsevier Science B.V., Amsterdam, Netherlands*, 709p, (1996).

[52] Somiya S., Handbook of advanced ceramics. Materials, Applications, Processing, and Properties, *Elsevier, Oxford, England*, 1189p, (2013).

[53] Li N. N., Fane A. G., Ho W. S. W. and Matsuura T., Advanced membrane technology and applications, *John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, USA*, 989p, (2008).

[54] Koros W. J., Ma Y. H. and Shimidzu T., Terminology for membrane and membrane processes, *Pure Appl. Chem*, 68, 1479–1489, (1996).

[55] Balachandran U., Dusek J. T., Mieville R. L., Poeppel R. B., Pei S., Kobylinski T.P., Udovich C. A. and Bose A. C., Dense ceramic membranes for partial oxidation of methane to syngas, *Appl. Catal. A Gen.*, 133, 19–29, (1995).

[56] Bouwmeester H. J. M., Dense ceramic membranes for methane conversion, *Catal. Today*, 82, 141–150, (2003).

[57] Geffroy P., Blond E., Richet N. and Chartier T., Understanding and identifying the oxygen transport mechanisms through a mixed-conductor membrane, *Chem. Eng. Sci.*, 162, 245–261, (2017).

[58] Gil V., Gorauskis J., Kjølseth C., Wiik K. and Einarsrud M., Hydrogen permeation in asymmetric La₂₈L_xW₄D_xO₅₄D_{3x/2} membranes, *Int. J. Hydrog. Energy*, 38, 3087–

3091, (2013).

[59] Polfus J. M., Xing W., Fontaine M., Denonville C., Henriksen P. P. and Bredesen R., Hydrogen separation membranes based on dense ceramic composites in the $\text{La}_{27}\text{W}_5\text{O}_{55.5}$ – LaCrO_3 system, *J. Memb. Sci.*, 479, 39–45, (2015).

[60] Wei Y., Yang W., Caro J. and Wang H., Dense ceramic oxygen permeable membranes and catalytic membrane reactors, *Chem. Eng. J.*, 220, 185–203, (2013).

[61] Arzate A., Procédés de séparation membranaire et leur application dans l'industrie alimentaire, Revue de littérature, *Cent. Rech. développement Transf. Technol. acéricole inc., Québec, Canada*, 1–56, (2008).

[62] Steven A., Brent A. and James V., Membrane Filtration Guidance Manual, *Environmental Protection Agency, Cincinnati, USA*, 332p, (2005).

[63] Händle F., Extrusion in Ceramics, *Springer, Mühlacker, Germany*, 468p, (2007).

[64] Barrouk I., Alami Younssi S., Kabbabi A., Persin M., Albizane A. and Tahiri S., Elaboration and characterization of ceramic membranes made from natural and synthetic phosphates and their application in filtration of chemical pretreated textile effluent, *J. Mater. Environ. Sci.*, 6, 2190-2197 (2015).

[65] Harabi A., Guechi A. and Condom S., Procedia engineering production of supports and filtration membranes from algerian kaolin and limestone, *Procedia Eng.*, 33, 220–224, (2012).

[66] Bouzerara F., Harabi A., Ghouil B., Medjemem N., Boudaira B. and Condom S., Elaboration and properties of zirconia microfiltration membranes, *Procedia Eng.*, 33, 278–284, (2012).

- [67] Mouiya M., Abourriche A., Bouazizi A., Benhammou A., El Hafiane Y., Abouliatim Y., Nibou L., Oumam M., Ouammou M., Smith A. and Hannache H., Flat ceramic microfiltration membrane based on natural clay and Moroccan phosphate for desalination and industrial wastewater treatment, *Des.*, 427, 42–50, (2018).
- [68] Bernache-Assollant D. and Bonnet J.P., Frittage : aspects physico-chimiques Partie 1 : frittage en phase solide, *Tech. l'ingénieur, AF6620VI*, 1–23, (2005).
- [69] Belibi Belibi P. Nguemtchouin M. M. G., Rivallin M., Ndi Nsami J., Sieliechi J., Cerneaux S., Ngassoum M. B. and Cretin M., Microfiltration ceramic membranes from local Cameroonian clay applicable to water treatment, *Ceram. Int.*, 41, 2752–2759, (2015).
- [70] Benito J. M., Sánchez M. J., Pena P. and Rodríguez M. A., Development of a new high porosity ceramic membrane for the treatment of bilge water, *Des.*, 214, 91–101, (2007).
- [71] Khemakhem S., Ben Amar R. and Larbot A., Synthesis and characterization of a new inorganic ultrafiltration membrane composed entirely of Tunisian natural illite clay, *Des.*, 206, 210–214, (2007).
- [72] Viazzi C., Elaboration par le procédé sol-gel de revêtements de zircone yttriée sur substrats métalliques pour l'application barrière thermique, *Doctorat Ph/D, Université Toulouse III – Paul Sabatier, Toulouse, France*, 155p, (2007).
- [73] Schneller, T., Waser, R., Kosec, M. and Payne, D., Chemical solution deposition of functional oxide thin films, *Springer, New York, USA*, 796p, (2013).
- [74] Jana S., Purkait M. K. and Mohanty K., Preparation and characterization of low-cost ceramic microfiltration membranes for the removal of chromate from aqueous solutions, *Appl. Clay Sci.*, 47, 317–324, (2010).
- [75] Bacchin P., Principes de base des Technologies à Membranes, *2^{ème} École d'Été*

Franco-Maghrébine "Sci. Technol. à Membr.", Monastir, Tunisie, 1–9, (2005)

[76] Pontalier P.Y., Identification et modélisation du transfert de matière dans des membranes de nanofiltration, *Doctorat, Université de Lorraine, Nancy, France, 240p, (1996).*

[77] Aïmar P., Bacchin P. and Maurel A., Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT) Aspects théoriques : mécanismes de transfert, *Tech. l'Ingénieur, J2789 VI, 1–27, (2016).*

[78] Aïmar P., Filtration membranaire (OI, NF, UF) Mise en œuvre et performances, *Tech. l'Ingénieur, J2793 VI, 1–16, (2006).*

[79] Koros W. J., Ma Y. H. and Shimidzu T., Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996), *Pure Appl. Chem.*, 68, 1479–1489, (1996).

[80] Escoda A., Etude du transfert de solutés neutres et chargés à travers des membranes de nanofiltration et caractérisation des propriétés diélectriques des nanopores., *Doctorat Ph/D, Université de Franche-Comté, Besançon, France, 125p, (2011).*

[81] Ayrat A., Hulea V., Joulin J.-P. and Julbe A., Céramiques pour l'environnement : filtres, membranes, adsorbants et catalyseurs, *Tech. l'Ingénieur, N4805 VI, 1–17, (2014).*

[82] Njoya A., Nkoumbou C., Grosbois C., Njopwouo D. and Njoya D., Genesis of Mayouom kaolin deposit (western Cameroon), *Appl. Clay Sci.*, 32, 125–140, (2006).

[83] Nkoumbou C., Njoya A., Njoya D., Grosbois C., Njopwouo D., Yvon J. and Martin F. Kaolin from Mayouom (Western Cameroon): Industrial suitability evaluation, *Appl. Clay Sci.*, 43, 118–124, (2009).

[84] Pountouenchi A., Njoya, D., Njoya A., Rabibisao D., Mache J. R., Yongue R.F., Njopwouo D., Fagel N., Pilate P. and Van Parys, L., Characterization of clays from the Foumban region (west Cameroon) and evaluation for refractory brick manufacture, *Clay*

Miner., 53, 447–457, (2018).

[85] Li S., Wang C. and Zhou J., Effect of starch addition on microstructure and properties of highly porous alumina ceramics, *Ceram. Adv. Energy Technol.*, 39, 8833–8839, (2013).

[86] Khay I., Etude physico-chimique des interfaces chaux/chanvre/argile : Impact sur la rhéologie des mortiers et sur les propriétés mécaniques, thermiques et hydriques du matériau composite, *Doctorat, Université de Limoges*, 144p, (2012).

[87] Majouli A., Younssi S. A., Tahiri S., Albizane A., Loukili H. and Belhaj M., Characterization of flat membrane support elaborated from local Moroccan Perlite, *Des.*, 277, 61–66, (2011).

[88] Hajjaji M., Minéralogie et transformation thermique des matériaux argileux de la région de Marrakech , Maroc, *Comun. Geológicas*, 101, 75–80, (2014).

[89] Wilson M. J., Clay Mineralogy: Spectroscopic and chemical determinative methods, *Springer Science. Pondicherry, Inde*, 375p, (1994).

[90] Vaculíková L., Plevová E., Vallová S. and Koutník I., Characterization and differentiation of kaolinites from selected czech deposits using infrared spectroscopy and differential thermal analysis, *Acta Geodyn. Geomater*, 8, 59–67, (2011).

[91] Saikia B. J. and Parthasarathy G., Fourier Transform Infrared Spectroscopic characterization of kaolinite from Assam and Meghalaya, Northeastern India, *J. Mod. Phys.*, 1, 206–210, (2010).

[92] Prost R., Dameme A., Huard E., Driard J. and Leydecker J., Infrared study of structural OH in kaolinite, dickite, nacrite, and poorly crystalline kaolinite at 5 to 600 k, *Clays Clay Miner.*, 37, 464–468, (1989).

[93] Nayak P. S. and Singh B., Instrumental characterization of clay by XRF , XRD and FTIR, *Bull. Mater. Sci.*, 30, 235–238, (2007).

[94] Madejova J., FTIR techniques in clay mineral studies, *Vib. Spectrosc.*, 31, 1–10, (2003).

[95] Lahsini A., Bentama J., Addaou A. and Rafiq M., Caractérisation physico-chimique et étude du frittage d'une argile destinée à l'élaboration de membranes de filtration tangentielle, *J. Chim. Phys. Physico-Chimie Biol.*, 95, 1001–1019, (1998).

[96] Ravisankar R., Kiruba S., Eswaran P., Senthilkumar G. and Chandrasekaran A., Mineralogical Characterization Studies of Ancient Potteries of Tamilnadu , India by FT-IR Spectroscopic Technique, *E-Journal Chem.*, 7, 185–190, (2010).

[97] Paluszkiwicz C., Stodolak E., Hasik M., and Blazewicz M., FT-IR study of montmorillonite – chitosan nanocomposite materials, *Spectrochim. Acta Part A*, 79, 784–788, (2011).

[98] Grujic-Brojcin M., Scepanovic M. J., Dohcevic-Mitrovic Z. D., Hinic I., Matovic B., Stanisic G. and Popovic Z. V., Infrared study of laser synthesized anatase TiO₂ nanopowders, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 38, 1415–1420, (2005).

[99] Holder B. H., Characterization of Starch by Vibrational Spectroscopy, *Dissertations & Theses in Food Science and Technology, University of Nebraska - Lincoln, Lincoln, USA*, 94p, (2012).

[100] Huang C. B., Jeng R., Sain M., Saville B. A. and Hubbes M., Production, characterization, and mechanical properties of starch modified by ophiostoma SPP, *BioResources*, 1, 257–269, (2006).

[101] Bahrololoom M. E., Javidi M., Javadpour S. and Ma J., Characterisation of natural hydroxyapatite extracted from bovine cortical bone ash, *J. Ceram. Process. Res.*, 10,

129–138, (2009).

[102] Sobczak-kupiec A. and Wzorek Z., The influence of calcination parameters on free calcium oxide content in natural hydroxyapatite, *Ceram. Int.*, 38, 641–647, (2012).

[103] Younesi M., Javadpour S. and Bahrololoom M. E., Effect of heat treatment temperature on chemical compositions of extracted hydroxyapatite from bovine bone ash, *J. Mater. Eng. Perform.*, 20, 1484–1490, (2011).

[104] Wu C. C., Te Huang S., Tseng T. W., Rao Q. L. and Lin H. C., FT-IR and XRD investigations on sintered fluoridated hydroxyapatite composites, *J. Mol. Struct.*, 979, 72–76, (2010).

[105] Shaltout A. A., Allam M. A. and Moharram M. A., FTIR spectroscopic, thermal and XRD characterization of hydroxyapatite from new natural sources, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 83, 56–60, (2011).

[106] Legros R., Balmain N. and Bonel G., Age-related changes in mineral of rat and bovine cortical bone, *Calcif. Tissue Int.*, 41, 137–144, (1987).

[107] Ebadzadeh T., Behnamghader A. and Nemati R., Preparation of porous hydroxyapatite ceramics containing mullite by reaction sintering of clay, alumina and hydroxyapatite, *Ceram. Int.*, 37, 2887–2889, (2011).

[108] Gouvêa D., Alatrística G. A. V., Brito S. L. M., Castro R. H. R. and Kahn H., Surface modification of bovine bone ash prepared by milling and acid washing process, *Ceram. Int.*, 35, 3043–3049, (2009).

[109] Cebi N., Durak M. Z., Toker O. S., Sagdic O. and Arici M., An evaluation of Fourier transform infrared spectroscopy method for the classification and discrimination of bovine, porcine and fish gelatins, *Food Chem.*, 190, 1109–1115, (2016).

[110] Gourouza M., Zanguina A., Natatou I. and Boos A., Characterisation d'une argile mixte du Niger characterization, *Sci. Struct. Mat.*, 1, 29–39, (2013).

[111] Gasparini E., Tarantino S. C. Ghigna P., Riccardi M. P., Cedillo-gonzález E. I., Siligardi C. and Zema M., Thermal dehydroxylation of kaolinite under isothermal conditions, *Appl. Clay Sci.*, 80–81, 417–425, (2013).

[112] Ilic B. R., Mitrovi A. A. and Milicic L. R., Thermal treatment of kaolin clay to obtain metakaolin, *Hem. ind.*, 64, 351–356, (2010).

[113] Tironi A., Trezza M. A., Irassar E. F. and Scian A. N., Thermal treatment of kaolin : effect on the pozzolanic activity, *Procedia Mater. Sci.*, 1, 343–350, (2012).

[114] Wang H., Li C., Peng Z. and Zhang S., Characterization and thermal behavior of kaolin, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 105, 157–160, (2011).

[115] Arzani M., Reza H. R., Sheikhi M., Mohammadi T. and Bakhtiari O., Ceramic monolith as microfiltration membrane : Preparation, characterization and performance evaluation, *Appl. Clay Sci.*, 161, 456–463, (2018).

[116] Benaqqa C., Etude de la propagation sous critique de fissures dans les phosphates de calcium : cas de l'hydroxyapatite et du phosphate tri-calcique, *Doctorat, Université de Lyon, Lyon, France*, 125p, (2003).

[117] Khemakhem S., Larbot A. and Ben Amar R., New ceramic microfiltration membranes from Tunisian natural materials: Application for the cuttlefish effluents treatment, *Ceram. Int.*, 35, 55–61, (2009).

[118] Jedidi I., Khemakhem S., Larbot A. and Ben Amar R., Elaboration and characterisation of fly ash based mineral supports for microfiltration and ultrafiltration membranes, *Ceram. Int.*, 35, 2747–2753, (2009).

[119] Eom J.-H., Yeom H.-J., Kim Y.-W. and Song I.-H., Ceramic membranes prepared from a silicate and clay-mineral mixture for treatment of oily wastewater, *Clays Clay Miner.*, 63, 222–234, (2015).

[120] Ministère de la Santé et des Solidarités, Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique, *J. Off. République Française*, 9p, (2007).



ANNEXE



Effect of Porogenic Agent Type and Firing Temperatures on Properties of Low-Cost Microfiltration Membranes from Kaolin

Mouafon Mohamed, Njoya Dayirou, Hajjaji Mohamed, Njoya André, Lecomte-Nana Gisèle Laure & Njopwouo Daniel

To cite this article: Mouafon Mohamed, Njoya Dayirou, Hajjaji Mohamed, Njoya André, Lecomte-Nana Gisèle Laure & Njopwouo Daniel (2020): Effect of Porogenic Agent Type and Firing Temperatures on Properties of Low-Cost Microfiltration Membranes from Kaolin, Transactions of the Indian Ceramic Society, DOI: [10.1080/0371750X.2019.1692695](https://doi.org/10.1080/0371750X.2019.1692695)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/0371750X.2019.1692695>



Published online: 18 Mar 2020.



Submit your article to this journal [↗](#)



View related articles [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Effect of Porogenic Agent Type and Firing Temperatures on Properties of Low-Cost Microfiltration Membranes from Kaolin

Mouafon Mohamed,^a Njoya Dayirou,^{a,*} Hajjaji Mohamed,^b Njoya André,^c Lecomte-Nana Gisèle Laure^d and Njopwouo Daniel^a

^aApplied Inorganic Chemistry Laboratory, Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Sciences, University of Yaoundé 1, P.O. Box: 812 Yaoundé, Cameroon

^bLaboratory of Materials Physicochemistry and Environment, Department of Chemistry, Faculty of Sciences Semlalia Marrakech, University of Cadi Ayyad, Boulevard Prince Moulay Abdellah, BP: 2390 – 40000 Marrakech, Maroc

^cInstitute of Fine Arts of Foumban, University of Dschang, BP: 31 Foumban, Cameroon

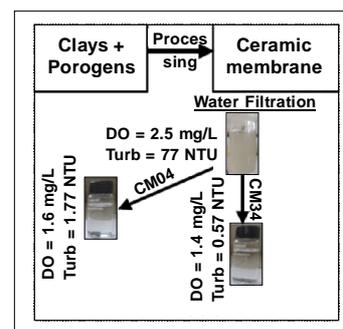
^dResearch Institute on Ceramics, University of Limoges, CEC, 12 Rue Atlantis 87068 Limoges, France.

[MS received June 03, 2019; Revised copy received September 10, 2019; Accepted November 08, 2019]

ABSTRACT

The present work is focused on the development and characterization of low-cost flat microfiltration ceramic membranes from West Cameroonian kaolin, cassava starch and bovine bone ash as pore-forming agents, and comparative study of porogens' influence on membranes properties. These materials were chosen due to their abundance in the country and their beneficial properties. The proportion of porogens varied from 0% (CM0) to 20% and all samples were treated at 1000°-1150°C; membranes without porogenic agent (CM0) gave good results. Linear shrinkage and weight loss values were <7% and <30%, respectively. SEM pictures revealed that inter-granular contacts were formed at 1150°C for all the samples and thus materials densification was more important. Porosity varied between 31% and 52% at 1150°C, and flexural strength increased from 1.07 to 7.79 MPa. Samples containing bovine bone ash contributed to the improvement of membrane microstructure, mechanical and corrosion resistance. Filtration tests through CM04 and CM34 gave turbidity rejection factors of 97.70% and 99.26%, respectively. Decisively, good and low-cost microfiltration ceramic membrane can be developed by using cassava starch and bovine bone ash as porogenic agents.

[Keywords: Kaolin, Bovine bone, Cassava starch, Ceramic membranes, Filtration test]



Introduction

Clays are generally used for water and wastewater treatment through adsorption and filtration methods.^{1, 2} Valorization of clays in the elaboration of porous ceramics have attracted increasing interest due to their applications as separation media for molten metals, hot gases, varieties of liquid filtration process, as catalyst supports, bone scaffolds and electrodes in fuel cells.³⁻⁷ They are used in many industries for water and wastewater treatment as microfiltration, ultrafiltration or nanofiltration membrane.⁸⁻¹² The use of ceramic membranes has many advantages such as high thermal and chemical stability, pressure resistance, long lifetime, good resistance in fouling, and ease of cleaning.^{5, 11-17} The mechanical strength of double layer membranes is provided by the support.^{11, 14, 18}

Unfortunately, commercial ceramic membranes prepared from alumina, titania, zirconia and silica are too expensive for application in environmental technology which require high permeation flux and low cost to treat large volumes of dust-containing hot gas and industrial wastewater.^{9, 11} This drawback is observed through the society and precisely in the household level, where ceramic membranes are not widely used due to their high cost. Recently, significant efforts have been put to develop new types of low-cost inorganic membranes by using cheaper raw materials,¹⁴ natural clay,^{9, 16, 19-24} natural pozzolana,²⁴ animal bone,²⁵ starch^{26, 27} and cordierite.^{5, 28} Animal bone and starch are used as porogenic agents. Many authors have produced asymmetric membranes by using only one porogenic agent (synthetic and natural organic and inorganic materials are used). Despite the abundance of natural pore-forming agents and their low price, the choice of one, which can also contribute to improving other properties such as mechanical and chemical resistance

*Corresponding author; email: [dnjya@uy1.uninet.cm](mailto:dnojya@uy1.uninet.cm), dayirou2000@yahoo.fr

of desired ceramic membrane, remains difficult. Thus the challenge of this work is to study the effects of temperature, and organic (cassava starch) and inorganic (bovine bone ash) porogenic agents on the microstructure, physico-chemical and mechanical properties of the ceramic membrane. In west Cameroon, precisely at Mayouom and Koutaba, there are large clay deposits. Many studies carried out on these clays are focused on the elaboration of porcelain, stoneware and vitreous ceramics.^{29–31}

The aim of the present study is to produce low-cost ceramic membranes based on natural Cameroonian clay from Mayouom and Koutaba, bovine bone ash, cassava starch, and to test their performance in the purification of polluted water. Bovine bone ash and starch were added as pore-forming agents to produce enough porosity with acceptable mechanical properties. Starch and bovine bone were chosen as porogenic agents due to their abundance in the country, their relatively low cost and their ability to release CO₂ simultaneously with pore-forming. Starch is an organic material which is fully combustible and leaves the body porous after firing. Bovine bone ash is composed of porous grains which remains embedded in fired clay matrix and adds to the overall porosity of membranes.

Experimental Procedure

Raw Materials

Membranes were produced with clay labelled MY3 (collected from Mayouom-West Cameroon), plastic clay KG (from Koutaba-West Cameroon), cassava starch (AM) and bovine bone ash (OB). Each clay (MY3 and KG) had homogeneous texture during sampling. They have not yet been exploited by any industry and are located on deposits occupying a larger surface area and an average depth of 10 m (for MY3) and 3 m (for KG). Heavy particles, such as stone and quartz, were removed from MY3 by wet sieving at 125 µm. According to Njoya *et al.*³² quartz constitutes ~6% of the total mass of MY3 clay. MY3 and KG were then dried at room temperature until constant weight and then at 100°C for 48 h. KG was crushed and sieved through a 125 µm sieve. Cassava starch was directly extracted from cassava collected from the plantation (at Matachom, West-Cameroon). After extraction, it was dried at 100°C in open air for 48 h, crushed with a corn mill (local device used to crush maize and cassava), and sieved at 125 µm. Bovine bones were collected from butcher shops. The samples were cut in small pieces, cleaned, and dried at 100°C in open air for 48 h. The dried bones were burned at 700°C for 2 h to reduce their hardness, then crushed and sieved with a 125 µm sieve. In each membrane paste, MY3 was the main material, KG was used as plasticizer and binder, AM and OB were used as pore-forming agents.

Particle size distributions of raw materials were analysed by laser granulometry using Mastersizer 2000 (Malvern Panalytical SARL, Almelo, Netherlands). Each measurement was carried out at dry state for a period of 5 s, at a pressure of 3 bars and a vibration rate of 30%. For each material, a cycle of two measurements was carried out with 2 s interval between the measurements.

Chemical compositions of MY3, KG, AM and OB were obtained by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). XRF was performed on pearls using a ZETIUM PANalytical spectrometer (Malvern Panalytical SARL, Almelo, Netherlands). A pearl is a glass disc obtained after fusion of a mixture of material and flux at 1060°C. The melting occurred in a LeNeo Claisse Fluxer brand furnace (Claisse, Quebec, Canada) and the flux used was lithium borate.

Phase analyses of MY3, KG and OB were obtained by X-ray diffractometry (XRD), performed on 100°C dried samples for an acquisition time of 52 min using a Bruker AXS D8 Advance diffractometer having a theta/theta goniometer (Bragg-Brentano geometry) with a copper anode producing CuK α ($\lambda=1.5406$ Å) radiation (40 kV, 40 mA) and a linear detector VANTEC-1. All samples analyzed by XRD were in powder form.

To detect the functional groups present in AM and OB, Fourier transform infrared spectroscopic (FTIR) analyses (between 400 and 4000 cm⁻¹) were carried out by KBr method using a Vertex 70 spectrometer (Bruker, Germany) on the pressed pellets, prepared by mixing 0.099 g of KBr with 0.001 g of sample powder.

Thermogravimetric and differential scanning calorimetric (TG/DSC) curves of the air-dried samples were recorded using a TG/DSC NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH, Selb, Germany); ~20 mg of sample was placed in a platinum crucible in the microbalance and was heated from 30° to 1200°C (for AM and OB) and till 1400°C (for MY3 and KG). Analyses were performed under 20 mL.min⁻¹ supplied argon flow and at a heating rate of 5°C.min⁻¹.

Description of Membrane Production

The process of membrane preparation included mixing, pressing, drying and sintering (Fig. 1). Four batches (CM0, CM1, CM2, CM3) were prepared by dry mixing of raw materials in different proportions as depicted in Table I,

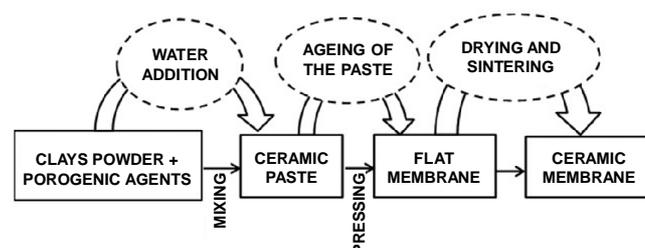


Fig. 1 – Membranes elaboration process

Table I : Different batch compositions for membrane preparation

	MY3 (%)	KG (%)	Pore-forming agents		Distilled water (%)
			AM (%)	OB (%)	
CM0	90	10	0	0	20
CM1	70	10	20	0	20
CM2	70	10	10	10	20
CM3	70	10	0	20	20

and ~20% (w/w) of distilled water were added to each batch to favor particles agglomeration. Mixing was done manually and the mixtures were kept at room temperature in a closed box for 24 h under high humidity to avoid premature drying and to ensure complete diffusion of water. Different ceramic membranes were shaped by uni-directional pressing of the mixtures through Specac hydraulic press (Eurolabo, Paris, France). CM0 did not contain any pore-forming agent and was considered as reference support. Prepared membranes were dried at room temperature till constant mass, then in an oven at 105°C for 24 h. After drying, the membranes were sintered for 2 h at 1000°, 1050°, 1100° and 1150°C in a Nabertherm brand oven (Nabertherm GmbH, Lilienthal, Germany). The heating rates were 2°C/min from room temperature to 700°C and 5°C/min from 700°C to the desired sintering temperature. The supports were designated as per the function of formulation and sintering temperature (Table II). Characterizations were done only on sintered membranes; green membranes were not characterized.

Table II : Designation of ceramic membranes

Primary samples	Designation of ceramic membranes after sintering at			
	1000°C	1050°C	1100°C	1150°C
CM0	CM01	CM02	CM03	CM04
CM1	CM11	CM12	CM13	CM14
CM2	CM21	CM22	CM23	CM24
CM3	CM31	CM32	CM33	CM34

Characterization of Membranes

Mineral compositions of different membranes were determined by XRD analysis. The analyses were performed on membranes sintered at 1000° and 1150°C. These two temperatures were chosen in order to observe a significant change of the mineral phase. The analyses were carried out under the same conditions as for MY3, KG and OB.

Flexural resistance tests of different membranes produced at different temperatures were performed by using three points bending method using Instron 3369 instrument and Instron Bluehill Lite software (Instron, Norwood MA, USA). For each support, the scope and crosshead speed were 40 mm and 0.1 mm.min⁻¹, respectively.

Corrosion test was done using aqueous solutions of sulfuric acid (0.02 M, pH=1.68) and sodium hydroxide (0.17 M, pH = 13.24) at ~100°C, and the reactions were carried out for 3, 6, 9 and 12 h. At the end, samples removed from the acid and base solutions were put in distilled water for a few minutes, then cleaned with ultrasound for 10 min, and dried at 105°C for 72 h. The degree of corrosion was determined by the percentage of weight loss. Corrosion test was carried out to evaluate

the aptitude of produced membranes to resist against strong acidic and basic attack. This method was used by Rekik *et al.*¹⁵ Despite the fact that they are now used in neutral medium, the same membrane can be used to treat industrial wastewater which can be acidic or basic.

Scanning electron microscopic (SEM) analyses of 1000° and 1150°C fired membranes were performed to determine the particles cohesion and surface quality. The apparatus used was JEOL JSM-IT300 (JEOL Ltd, Akishima, Tokyo, Japan). The surface of the ceramic membranes were coated with platinum for 30 s and observed in high vacuum mode.

Porosity, water absorption, and density were measured by using the Archimedes method. Pore size distribution and average pore size were determined from SEM images by using the 'Ruler' function of the apparatus and on polished sections of the membrane samples. The average pore size D (µm) was calculated using Eqn (1):

$$D = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n n_i \times d_i^2}{\sum_{i=1}^n n_i}} \quad ..(1)$$

where n is the number of pores and d_i is the diameter (µm) of each pore.

Frontal microfiltration tests were performed on a laboratory scale filtration pilot (Fig. 2). The porous membranes (CM04 and CM34) with diameter of 6.85 cm, filtration area of 36.83 cm² and thickness of 0.65 cm were placed on the membrane house filter (each at a time) and water was filled in the system from top. The experiment was carried out at room temperature (25°±3°C) and atmospheric pressure. The membranes were conditioned by immersion in distilled water for a minimum of 24 h before the filtration test.

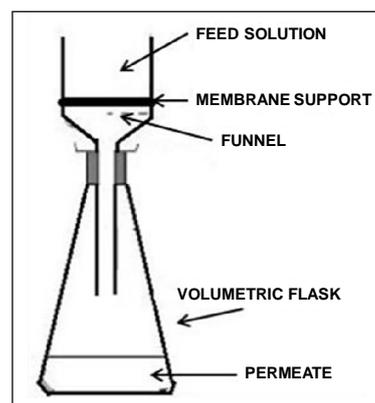


Fig. 2 – Frontal filtration pilot

Water permeability was measured by using distilled water and membranes produced at 1050°, 1100° and 1150°C. The aim was to determine the water flux. Membranes obtained at 1000°C were not used because CM11 did not have mechanical resistance and had many defects (such as crack). Distilled water was used to

observe the membranes' behavior when the liquid phase did not contain any particle. Crossing time (appropriate time for the passage of the first drop) and cumulative filtrated volume of water (every 10 min for 1 h) were measured.

Performance of membranes was examined by purification of polluted water prepared in the laboratory. The feed solution was prepared directly with local clay (KG) sieved at 125 μm and without any dispersing agent. 3 g of KG was mixed with 1 L of tap water. The mixture was stirred in a beaker with a magnetic stirrer for 5 h and settled for 24 h to obtain a feed solution with contaminant particles diameter <2 μm according to Stokes' law. The effluent solution was characterized by measuring physical parameters such as pH, conductivity, dissolved salt, dissolved oxygen, oxydo-reduction potential and turbidity. The apparatus used to measure these factors were Turbidity Meter PCE-TUM 20 for turbidity and PCE-PHD 1 for other analyses. The percentage of reduction (R_i) of each parameter was used to determine the performance of membranes.

$$R_i = \frac{i_{effluent} - i_{infiltrate}}{i_{effluent}} \times 100 \quad ..(2)$$

where $i_{effluent}$ and $i_{infiltrate}$ represent each measured parameter in effluent and in filtrate water, respectively.

Results and Discussion

Powders Characterization

Particle size distribution of raw materials (Fig. 3) showed that MY3, KG and AM were constituted by small particles with respective d_{90} values of 33.55, 47.07 and 30.80 μm, while OB had the highest sized particles (d_{90} =111.59 μm).

Chemical compositions of MY3, KG, AM and OB (Table III) revealed that silica and alumina were the major components for MY3 and KG, while bovine bone ash (OB) was constituted mainly of calcium oxide and phosphorus pentoxide. The value of loss on ignition was 99.92% for starch (AM), and so, it could be completely consumed during the sintering of membranes. As an organic material, its combustion produced CO₂ which contributed to pore creation.

The FTIR spectrum of bovine bone ash annealed at 700°C for 2 h is presented in Fig. 4a. It was revealed earlier that the FTIR spectra of bone annealed between 700° and 1000°C exhibited the characteristic absorption peaks of hydroxyapatite (HAP).³³ In general, the FTIR spectrum of

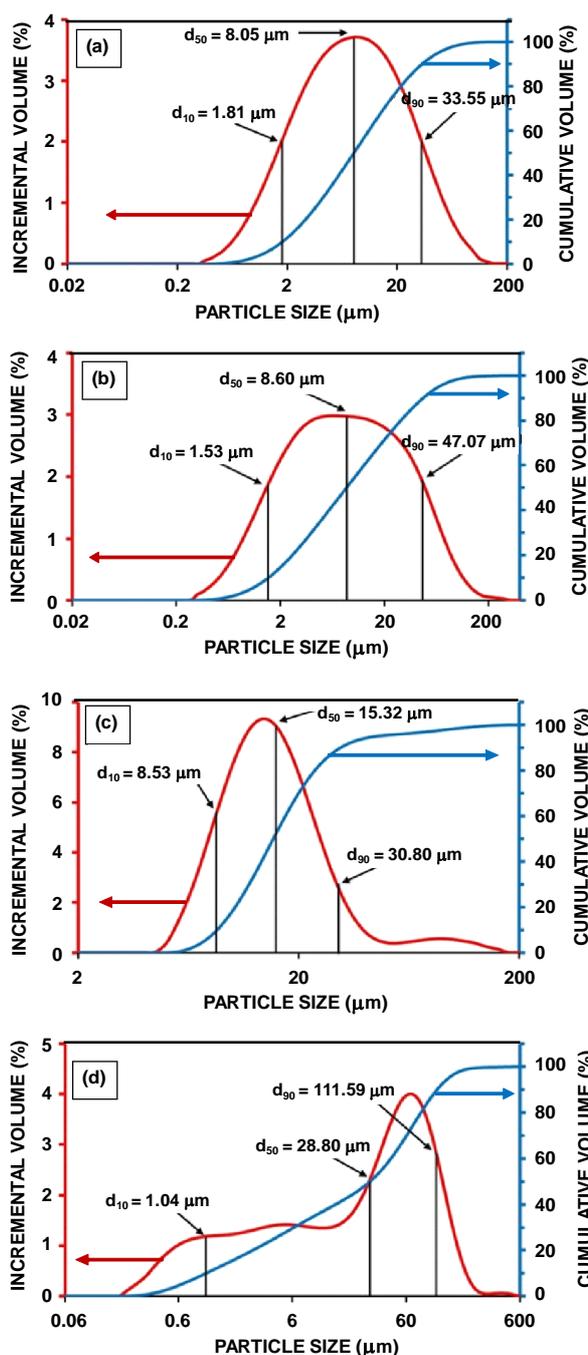


Fig. 3 – Particle size distribution of raw materials: (a) MY3, (b) KG, (c) AM, and (d) OB

Table III : Chemical compositions of the raw materials

Raw materials	Constituents (wt%)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	LOI
MY3	48.52	32.24	1.51	2.36	0.28	1.16	–	0.05	0.19	13.69
KG	59.48	22.26	3.44	1.56	0.38	0.33	–	0.15	0.07	12.33
OB	0.20	0.14	0.07	–	1.01	0.07	1.05	51.96	39.20	6.30
AM	0.02	0.01	0.01	–	–	0.01	–	0.01	0.01	99.92

annealed bovine bone ash showed the presence of carbonate (CO_3^{2-}), phosphate (PO_4^{3-}) and hydroxyl (OH^-) ions. The bands at 2014, 1459, 1417 and 875 cm^{-1} can be attributed to CO_3^{2-} ions,³³ bands at 1022, 962, 605, 567 and 472 cm^{-1} can be ascribed to PO_4^{3-} ions,³³ and the band at 3575 cm^{-1} corresponded to stretching vibration of hydroxyl ion (OH^-) of HAp.^{33-35, 36} The bands observed at 3475 and 1638 cm^{-1} were due to the stretching vibration of crystal water and bending vibration of surface absorbed water, respectively.³⁷ Bands observed at 3575, 2014, 1459, 1417, 1022, 962, 875, 605, 567 and 472 cm^{-1} confirmed the HAp formation after sintering of bovine bone at 700°C for 2 h. The FTIR spectrum of cassava starch (Fig. 4b) and bands assignment showed that it was constituted mainly of C, H and O. The bands at 3442, 2936 and 1660 cm^{-1} can be attributed to stretching vibration of O-H, and those at 1466 and 1460 cm^{-1} can be ascribed to bending vibrations of C-H.^{38, 39} The results were in good agreement with those of XRF analysis. The loss on ignition (99.92%) can therefore be justified by the hydrocarbon character of AM.

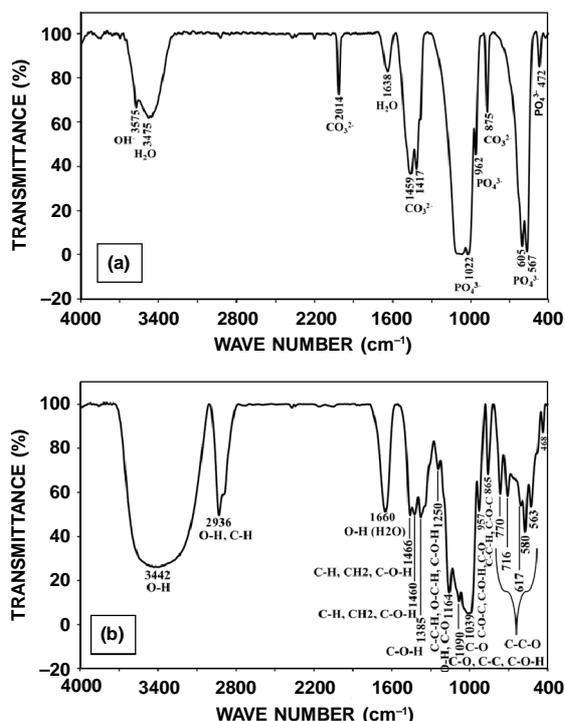


Fig. 4 – FTIR spectra of (a) bovine bone annealed at 700°C and (b) cassava starch

XRD patterns of MY3 and KG (Figs. 5a and 5b) showed the presence of kaolinite, quartz and anatase in the clay samples; kaolinite being more abundant in MY3 than in KG. In addition, MY3 showed the presence of illite and goethite, while KG showed the presence of montmorillonite and rutile. XRD pattern of KG (Fig. 5b) did not show any peak of iron mineral despite the high quantity of Fe_2O_3 given by XRF. The low peak intensity of montmorillonite might be due to dehydration of the sample during the drying step. XRD result of OB (Fig. 5c) showed that it was

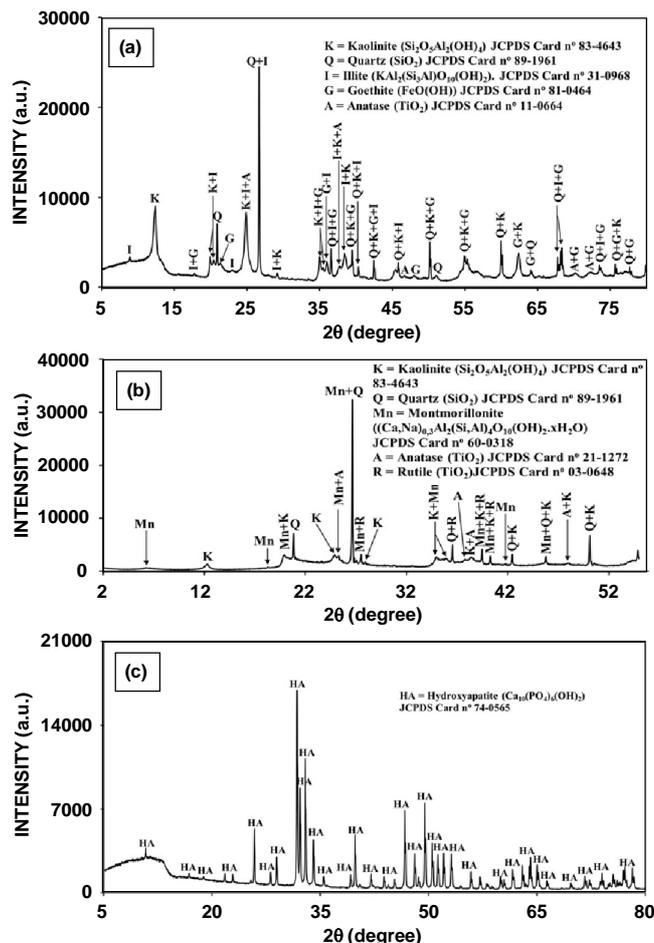


Fig. 5 – XRD patterns of (a) MY3, (b) KG, and (c) OB

basically constituted of HAp, confirming the result obtained by XRF analysis that bovine bone ash (OB) was mainly constituted of CaO and P_2O_5 .

Thermal analyses of raw materials (Fig. 6) showed many endo and exothermic mass losses. TG curve of MY3 (Fig. 6a) showed a weak mass loss at 30° 200°C due to moisture loss and a major mass loss at 340° 790°C due to endothermic dehydroxylation to produce metakaolin. DSC curve of MY3 (Fig. 6a) indicated polymorphic transformation of α -quartz to β -quartz at 566°C ; the exothermic peak observed at 950° 1020°C can be ascribed to the formation of crystalline phase. TG/DSC curves of KG (Fig. 6b) showed same phenomena as those of MY3 at almost similar temperatures, except the exothermic mass loss at 250° 380°C due to organic combustion and dehydroxylation of goethite. TG/DSC curves of AM (Fig. 6c) showed an endothermic mass loss at 30° 110°C due to moisture loss, and three endothermic peaks between 190° and 320°C due to organics combustion; more than 74% of dry AM mass were lost at 240° 600°C . TG/DSC curves of OB (Fig. 6d) showed a low mass loss due to the first thermal treatment of the material; the weak endothermic mass loss observed before 400°C was due to moisture loss and early HAp dehydration which continued up to 900°C .

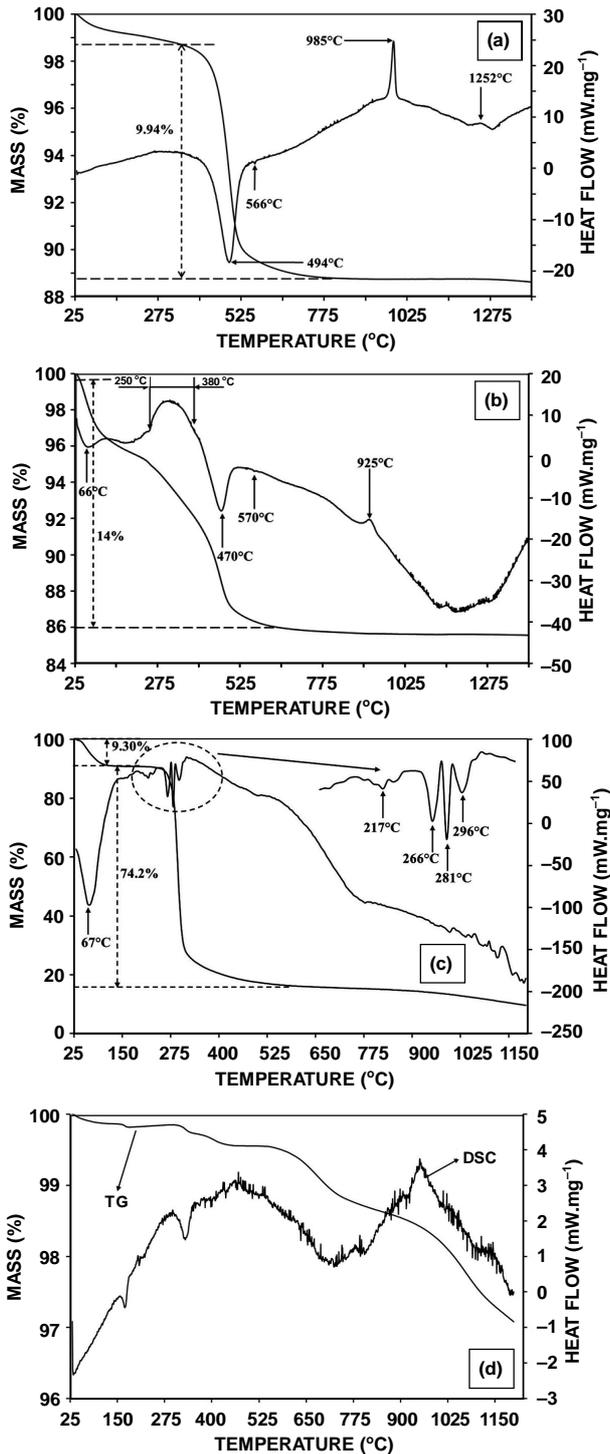


Fig. 6 – TG/DSC data for (a) MY3, (b) KG, (c) AM, and (d) OB

Membrane Characterization

The efficiency of the prepared microfiltration ceramic membranes were examined by studying their several properties such as porosity, water absorption, membrane morphology, mechanical resistance, chemical stability and permeability. The fabricated membranes (Fig. 7) had an average diameter of 72 mm and a thickness of 6 mm before sintering.

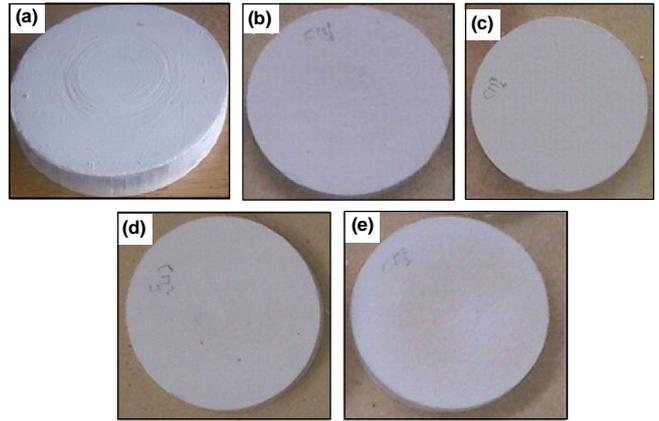


Fig. 7 – Flat microfiltration ceramic membranes' views: (a) after drying at 105°C; after baking at (b) 1000°C, (c) 1050°C, (d) 1100°C and (e) 1150°C

Mineralogy and Microstructure

XRD patterns of the membranes (Fig. 8) showed that the new phases formed were anatase, wustite and mullite. The formation of mullite (from kaolinite) was observed at 1150°C for all the samples. The quartz remained unchanged and it was the major mineral component after sintering at 1000°C. Anatase incorporated into the crystal structure of quartz or kaolinite appeared after the sintering. Wustite appeared from the thermal treatment of goethite. For supports which contained bovine bone ash, there were progressive formations of HAp. At higher temperature, HAp embedded in clay matrix became more compact through sintering and thus contributed to the solidification of membrane structures, increase of their flexural strength and reduction of porosity (Table IV).

The morphologies of different membranes, sintered at 1000° and 1150°C, can be studied from their SEM images (Fig. 9). As observed from the SEM images, there is no defect on the support surfaces. CM0 was less dense and had porous structure at 1000°C. This porosity decreased at 1150°C with appearance of inter-granular contacts. CM1, which contained only starch as pore-forming agent, showed highly porous structures at both the sintering temperatures. The membrane morphology showed granule formation, however, inter-granular contacts were very weak. Low particles aggregation of CM3 was observed at 1000°C, whereas at 1150°C this specimen became denser. This evolution of microstructure can be due to the presence of HAp delivered by bovine bone ash (Fig. 8). Despite the high particle aggregation of CM3, the open structure of the sample was still observed. For CM2, SEM revealed granule formation and weak inter-granular contacts at 1000°C. There were many pores of various sizes. At 1150°C inter-granular contacts became more pronounced and consequently aggregated to form large sizes without hindering the pore formation. Microstructures of different membranes revealed that 1150°C was the ideal sintering temperature and the specimens containing only bovine bone ash as pore-forming agent were denser than those

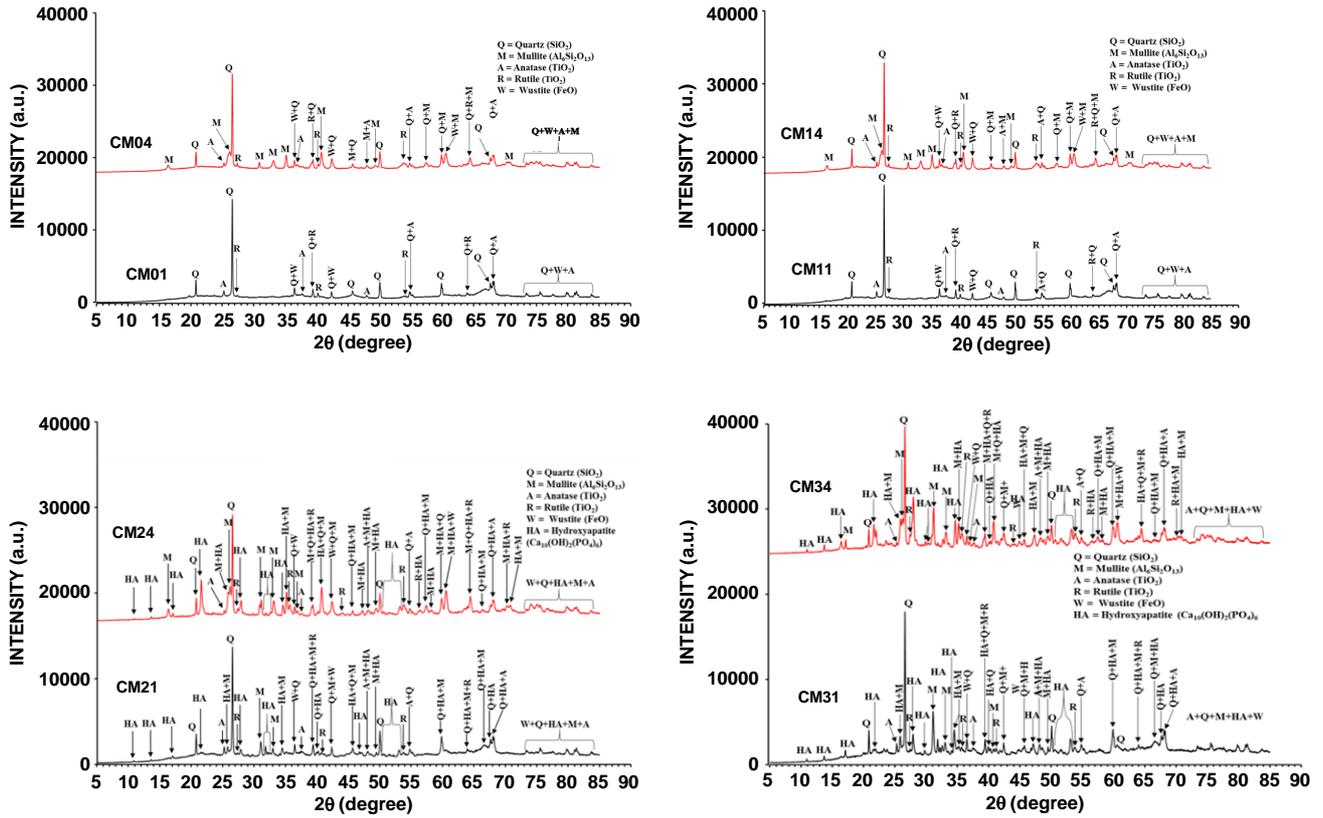


Fig. 8 – XRD patterns of elaborated ceramic membranes

Table IV : Physical characteristics of ceramic membranes

Samples	Porosity (%)	Water absorption (%)	Flexural strength (MPa)
CM01	39.06	24.02	1.98
CM02	39.57	24.34	2.12
CM03	34.57	19.74	5.02
CM04	31.83	17.41	7.45
CM11	54.42	44.93	1.07
CM12	55.45	46.74	1.10
CM13	48.78	44.19	1.26
CM14	52.03	39.91	1.54
CM21	48.89	35.10	3.77
CM22	48.55	34.54	2.39
CM23	44.02	29.20	2.73
CM24	40.03	24.55	3.17
CM31	36.91	21.25	6.06
CM32	34.53	19.20	3.62
CM33	46.25	31.41	1.70
CM34	36.09	20.74	7.79

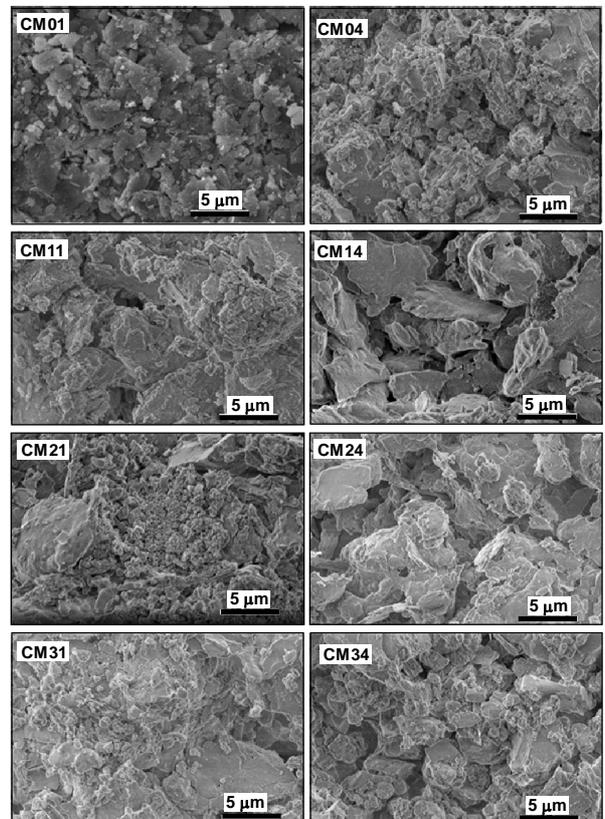


Fig. 9 – SEM images of ceramic membranes sintered at 1000°C and 1150°C

containing only starch or the mixture of two porogenic agents. Thus, cassava starch was a better porogenic agent than bovine bone ash.

Major visible pores in the SEM images were measured by using the 'Ruler' function of the apparatus. This function is used to measure the size of each pore present on the surface of the membranes.²⁴ The average pore size D (μm) was calculated using Eqn (1). Over 100 open pores were examined to determine the distribution and the average pore size of each membrane. The average pore sizes of the membranes resulted between 0.153 and 0.226 μm (Fig. 10), which revealed that the ceramic membranes were macroporous and hence could be used for microfiltration. Membrane, which contained only cassava starch as pore-forming agent (CM1), had higher average pore sizes (0.226 μm at 1000°C and 0.221 μm at 1150°C). Reference support CM0 had average pore sizes adjacent to that of support which contained the mixture of the porogenic agents (CM2). Membrane, which contained only bovine bone ash as pore-forming agent (CM3), had less average pore sizes (0.165 μm at 1000°C and 0.153 μm at 1150°C). Therefore, the addition of OB reduced the pore size. This can be due to the formation of HAp (Fig. 8), which also acted as binder at a higher temperature.

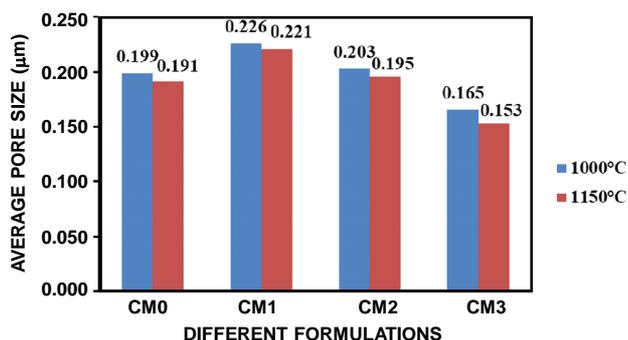


Fig. 10 – Average pore sizes of ceramic membranes sintered at 1000°C and 1150°C

Physico-Chemical and Mechanical Properties

Firing shrinkage (LS) gave values less than 7% (Fig. 11). The mass loss (ML) due to sintering was lower than 30% (Fig. 11). CM14, which was rich in starch, had higher firing shrinkage and mass loss; these confirmed that during sintering organic matter from starch and those contained in clay minerals were released. The slight mass loss observed for CM3 might be due to the fact that the bovine bone lost a considerable mass during thermal pre-treatment at 700°C.

The evolution of porosity as a function of sintering temperature (Table IV) showed that CM11 and CM12 had highest porosity (54% and 55%, respectively) and water absorption (45% and 46%, respectively), and CM04 had the lowest porosity (31%) and water absorption (17%). The high porosity of CM0 membrane may be due to the fact that particles were not well assembled up to 1150°C. Incorporation of bovine bone ash reduced the porosity at

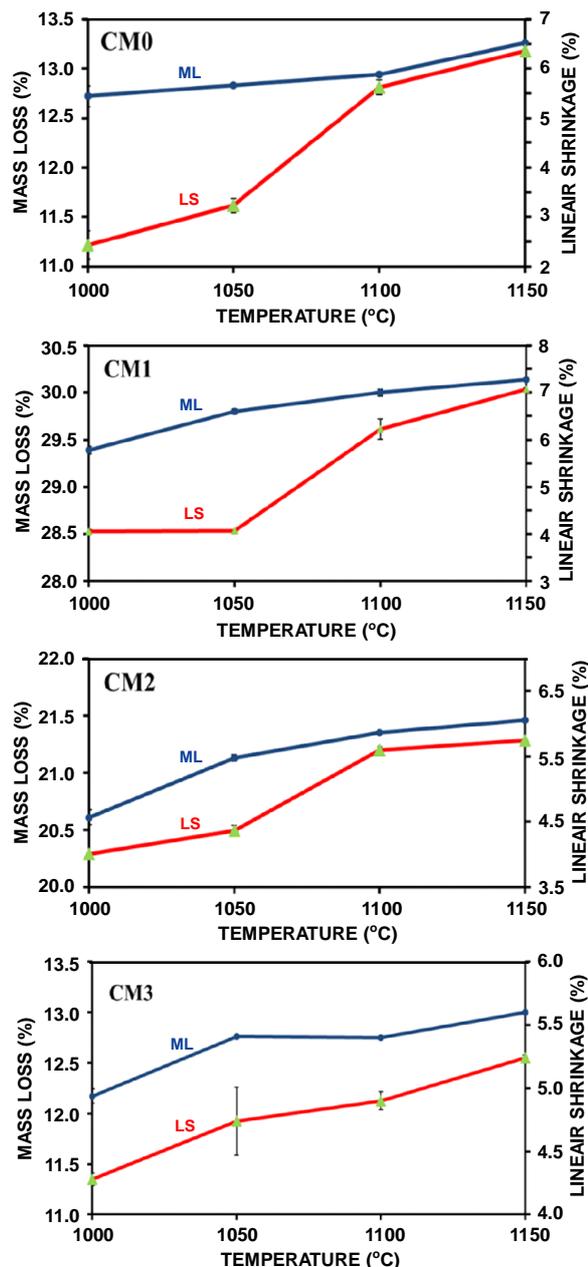


Fig. 11 – Variation of firing shrinkage (LS) and weight loss (ML) with sintering temperature

1000° and 1050°C, while increased the porosity at 1100° and 1150°C. Porosity is sensitive to firing temperature. The high values of porosity and water absorption of CM11, CM12 and CM14 might be due to massive departure of starch (as observed from the results of mass loss during sintering) in the form of CO_2 . Other researchers also obtained similar porosity values in their study. For example, Arzani *et al.*¹² obtained 50.9% porosity, Rezik *et al.*¹⁵ obtained porosity between 35% and 49%, Saffaj *et al.*¹⁹ obtained porosity between 37% and 50% and Talidi *et al.*¹⁸ obtained porosity between 31% and 47%. Comparing the result obtained in this study with those obtained by other researchers it can be inferred that membranes obtained at 1150°C were suitable for water and wastewater treatment.

Generally, mechanical resistance grows with temperature. Samples containing cassava starch as porogenic agent had low flexural strength values at all the temperatures (Table IV) due to their high porosities. For specimens, which contained mixture of the porogenic agents, the flexural strength was highest at 1000°C (3.77 MPa), because firing at this temperature gave the specimen more compact morphology than those fired at higher temperatures (Fig. 9). For samples with bovine bone ash as porogenic agent, sintering at 1150°C gave the highest flexural strength value (7.79 MPa) (Table IV); at this temperature the appearance of HAp (Fig. 8) lead to a denser microstructure (Fig. 9).

According to the results obtained through corrosion test (Fig. 12), the weight loss was proportional to the time of reaction and inversely proportional to the sintering temperature. The weight loss also varied with the reaction medium (acidic or basic). The highest corrosion rate (5.96%) was obtained after a basic attack of CM11 for 12 h; the main mineral of CM11 was quartz (SiO_2), which was acid, and hence, reacted easily in basic medium. The lowest corrosion rate (0.04%) was observed with an acidic attack of CM04 for 3 h. Analysis of the results showed that despite the nature of the membrane, a sample with high porosity had a high corrosion rate and that with low porosity

had low corrosion rate. As cassava starch rendered more pores, the corrosion rates were high for CM1 specimens (Fig. 12), hence corrosion of such membranes was favoured in both the media. Rekik *et al.*¹⁵ and Majouli *et al.*⁴⁰ obtained chemical resistance of <6% after acidic and basic attacks at different temperatures and medium concentration. Considering the results obtained by those authors, it can be stated that membranes developed in the present work had a high resistance to chemical corrosion and can be used in acidic and basic media.

Ultimately, the sintering temperature and nature of porogenic agents has an important effect on membrane properties. Thermal treatment done at 1150°C gave better results for the overall microfiltration membranes. At this sintering temperature, chemical resistance was high (low degree of corrosion), mechanical resistance was acceptable, porosities were in the range of those obtained by many authors. Ceramic membranes produced with bovine bone ash were dense and had fewer pores, small pore size, good chemical and mechanical resistance. Despite their good chemical resistance, small pore size and acceptable porosity, starch (AM) membranes, due to their less dense microstructure, presented low flexural strength resistance, which can be improved by reducing the proportion of cassava starch in the membrane

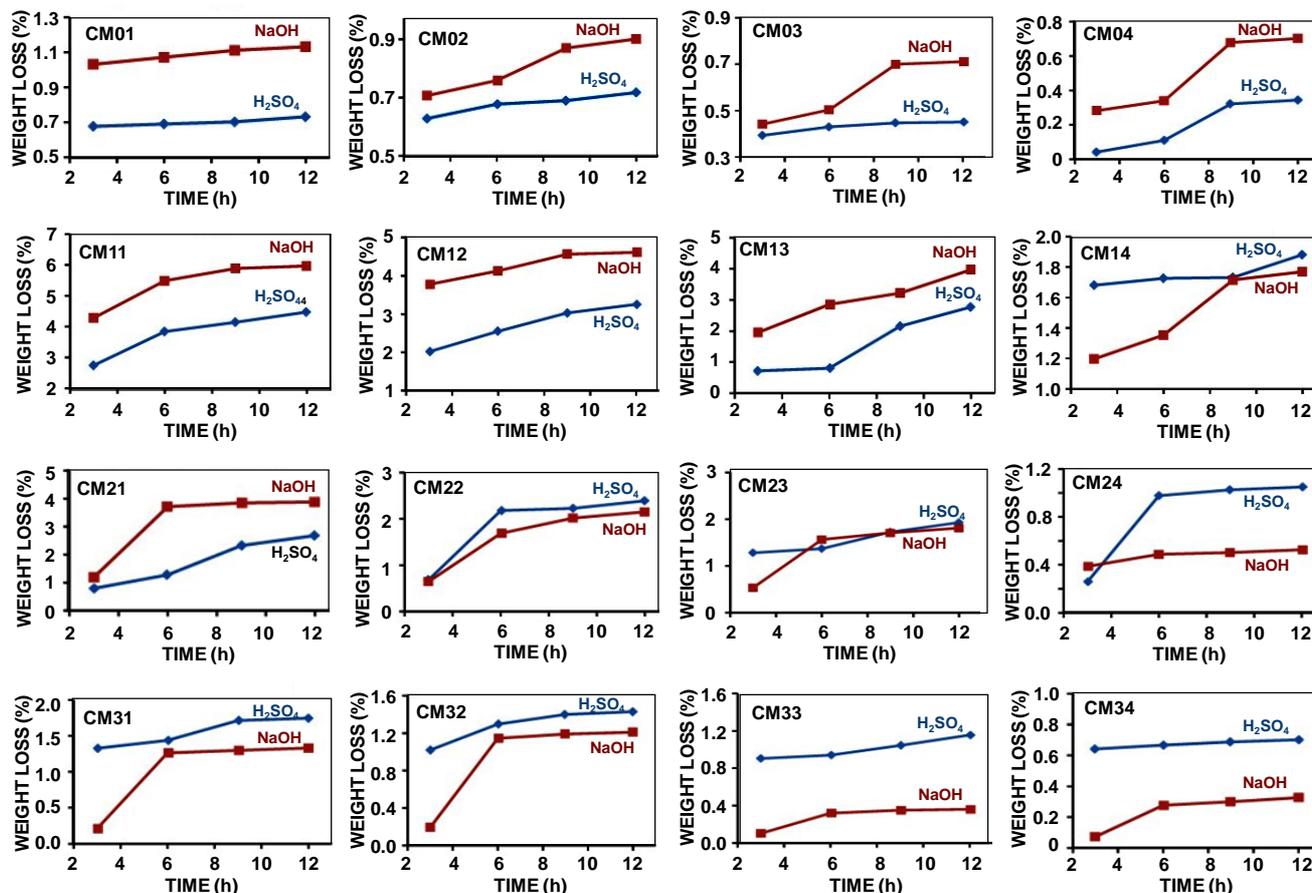


Fig. 12 – Weight loss of ceramic membranes in sulphuric acid (pH = 1.68) and soda solution (pH = 13.24) as a function of time at 105°C

formulation. Membranes with mixture of porogenic agents rendered better microstructure, physicochemical and mechanical properties than the AM membranes. Thus, membranes which can be used for good water filtration are those obtained without a porogenic agent, with bovine bone ash, with the mixture of the two pore-forming agents, and fired at 1150°C. These membranes are CM04, CM24 and CM34.

Microfiltration Test

To determine the water permeability of the membranes produced at 1050°, 1100° and 1150°C, cumulative filtrated volumes of distilled water were plotted against filtration time, which gave quasi-linear curves for all the membranes (Fig. 13). The increase of filtrated volume with time was

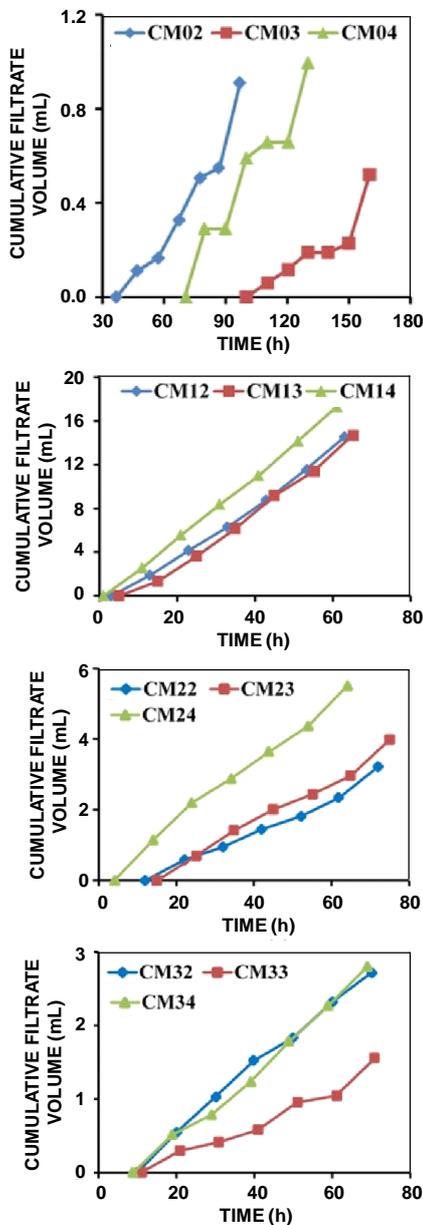


Fig. 13 – Distilled water cumulative filtrate volume versus filtration time

predictable because the fluids did not contain any particle to fill the available pores and thereby reduce the filtration rate or stop it progressively. The crossing time (time required for the first drop to cross the support) varied from one support to another. The highest crossing time was obtained with CM03 (100 min) and the lowest was obtained with CM14 (1 min), which contained the highest surface pore size (Fig. 10).

The frontal filtration tests of contaminated water gave interesting results. The characteristics of water before and after filtration (Table V) showed that performances of the two membranes (CM04 and CM34) were different. The pH reduced from low basic value (8.21) to neutral value (7.36 for CM04 and 7.51 for CM34). The higher value of pH obtained with CM34 can be explained by the presence of HAp and CaO, which was a basic oxide. CM04, which was rich in acid and amphoteric oxide (SiO₂ and FeO), reduced the pH more than CM34. This result confirmed that supports influenced the pH of filtered water. Filtration results also showed that CM04 support could reduce up to 97.70% of turbidity, 81.08% of conductivity, 85.71% of dissolved salts, 36.00% of dissolved oxygen, whereas CM34 could reduce up to 99.26% of turbidity, 90.62% of conductivity, 85.71% of dissolved salts and 44.00% of dissolved oxygen. So, for all the physical parameters, CM34 exhibited higher rejection factor than CM04 (Table V), despite its higher porosity than CM04 (Table IV). This may be attributed to the lower mean pore size of CM34 (0.153 μm) than CM04 (0.191 μm) (Fig. 10). During the water clarification test, the pore size played a selective role and the membrane with the smallest pores had the highest rejection factor. The turbidity rejection factors obtained in this work (97.70% for CM04, 99.26% for CM34) were close to those obtained by many authors. For example, Achiou *et al.*²⁴ removed 99.40% turbidity by filtering effluent from textile industry, Barrouk *et al.*¹⁴ achieved 96.00% and 99.00% rejection of residual dye by using microfiltration and ultrafiltration membrane, respectively, and Mouiya *et al.*⁴¹ removed up to 99.80% turbidity by filtering several effluents from different origins. However, the rejection rate of oily wastewater filtration obtained by Eom *et al.*¹ (84.10%, 84.20% and 86.10%) were less than those obtained in this work.

Table V : Characteristics of effluent and filtrated water

Properties	pH	Conductivity (mS/cm)	Turbidity (NTU)	Dissolved salt (%)	Dissolved oxygen (mg/L)	
Effluent	8.21	1.396	77	0.07	2.50	
CM04	<i>i</i> _{permeate}	7.36	0.264	1.77	0.01	1.60
	<i>R_i</i> (%)		81.08	97.70	85.71	36.00
CM34	<i>i</i> _{permeate}	7.51	0.131	0.57	0.01	1.40
	<i>R_i</i> (%)		90.62	99.26	85.71	44.00

The appearance of effluent and filtrated water showed that water colouration changed after filtration from brown to colourless (Fig. 14). This change confirmed that filtration through CM04 and CM34 membranes improved the quality of the studied effluent. The evaluation of frequency of use and study of recycling techniques of these membranes will permit to appreciate their real performance. These studies will be carried out during the next works in addition to this one.

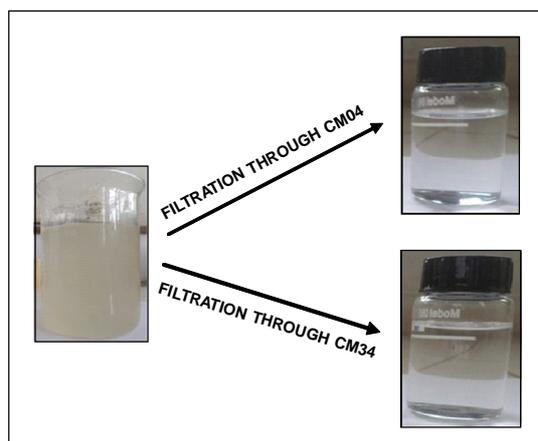


Fig. 14 – Effluent water and permeate

Conclusions

The objective of this work was to prepare microfiltration ceramic membranes with good physicochemical and morphological properties using low-cost clay minerals and to compare the effects of temperature as well as of cassava starch and bovine bone ash on the studied properties. The prepared ceramic membranes were expected to have good mechanical and chemical resistances and high porosity (more than 30%). The low-cost membranes were developed by uniaxial pressing technique and sintering at 1000°, 1050°, 1100° and 1150°C for 2 h. Results showed that 1150°C was the ideal sintering temperature. CM04 had the lowest porosity (31.83%), CM24 had a well cumulative filtrates volume and CM34 had the highest flexural strength (7.79 MPa). According to the studied properties, like porosity, water permeability, filtration test, chemical resistance and mechanical resistance, the main objective of the present work was reached and the specimens with good performances which could be used as domestic ceramic membranes were CM04, CM24 and CM34. The results also proved that local clay, cassava starch and bovine bone ash were the appropriate materials for the elaboration of good microfiltration ceramic membrane.

Acknowledgements: The authors of this work express their sincere gratitude to the staff of Center of Analysis and Characterization of Marrakech (CAC) for their availability and support during this work. The financial support of Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) is also gratefully acknowledged.

References

1. J.-H. Eom, H.-J. Yeom, Y.-W. Kim and I.-H. Song, *Clays Clay Miner.*, **63**, 222-234 (2015).
2. L. Basnayaka, N. Subasinghe and B. Albijanic, *Appl. Clay Sci.*, **156**, 45-52 (2018).
3. K. Prochaska, E. Konowal and J. Sulej-chojnacka, *Colloid. Surf. B: Biointerf.*, **74**, 238-243 (2009).
4. S. Li, C. Wang and J. Zhou, *Ceram. Adv. Energy Technol.*, **39**, 8833-8839 (2013).
5. W. Misrar, M. Loutou, L. Saadi, M. Mansori, M. Waqif and C. Favotto, *J. Asian Ceram. Soc.*, **5**, 199-208 (2017).
6. B. Shimekit, H. Mukhtar, F. Ahmad and S. Maitra, *Trans. Indian Ceram. Soc.*, **68**, 115-138 (2009).
7. S. Sarkar, *Trans. Indian Ceram. Soc.*, **73**, 239-244 (2014).
8. N. Saffaj, M. Persin, S. A. Younssi, A. Albizane, M. Bouhria, H. Loukili, H. Dacha and A. Larbot, *Sep. Purif. Technol.*, **47**, 36-42 (2005).
9. N. El Baraka, N. Saffaj, R. Mamouni, A. Laknifli, S. A. Younssi, A. Albizane and M. El Haddad, "Development and Characterization of Flat Membrane Supports Based on Moroccan Clay", pp. 1-8 in: *VII èmes Journées d'Etudes Techniques*, May 2-4, Marrakesh, Morocco (2012).
10. S. Sarkar, S. Bandyopadhyay, A. Larbot and S. Cerneaux, *J. Membr. Sci.*, **392-393**, 130-136 (2012).
11. S. K. Amin, H. A. M. Abdallah, M. H. Roushdy and S. A. El-Sherbiny, *Int. J. Appl. Eng. Res.*, **11**, 7708-7721 (2016).
12. M. Arzani, H. Reza, M. Sheikhi, T. Mohammadi and O. Bakhtiari, *Appl. Clay Sci.*, **161**, 456-463 (2018).
13. K. S. Ashaghi, M. Ebrahimi and P. Czermak, *Open Environ. J.*, **1**, 1-8 (2007).
14. I. Barrouk, S. A. Younssi, A. Kabbabi, M. Persin, A. Albizane and S. Tahiri, *J. Mater. Environ. Sci.*, **6**, 2190-2197 (2015).
15. S. B. Rekik, J. Bouaziz, A. Deratani and S. Baklouti, *J. Membr. Sci. Technol.*, **6**, 1-12 (2016).
16. M. B. Ali, N. Hamdi, M. A. Rodriguez, K. Mahmoudi and E. Srasra, *Ceram. Int.*, **44**, 2328-2335 (2018).
17. Y. Dong, B. Lin, J. Zhou, X. Zhang, Y. Ling, X. Liu, G. Meng and S. Hampshire, *Mater. Charact.*, **62**, 409-418 (2011).
18. A. Talidi, N. Saffaj, K. E. Kacemi, S. A. Younssi, A. Albizane and A. Chakir, *Sci. Stud. Res.: Chem. Eng. Biotechnol. Food Ind.*, **12**, 263-268 (2011).
19. N. Saffaj, M. Persin, S. Alami, A. Albizane, M. Cretin and A. Larbot, *Appl. Clay Sci.*, **31**, 110-119 (2006).
20. P. B. Belibi, S. Cerneaux, M. Rivallin, M. B. Ngassoum and M. Cretin, *J. Appl. Chem.*, **3**, 1991-2003 (2014).
21. O. Qabaqous, N. Tijani, M. N. Bennani and A. El Krouk, *Mater. Environ. Sci.*, **5**, 2244-2249 (2014).
22. H. Alghamdi, A. Dakhane, A. Alum and M. Abbaszadegan, *Mater. Des.*, **152**, 10-21 (2018).
23. B. Ghoul, A. Harabi, F. Bouzerara, B. Boudaira, A. Guechi, M. M. Demir and A. Figoli, *Mater. Charact.*, **103**, 18-27 (2015).
24. B. Achiou, H. Elomari, M. Ouammou, A. Albizane, J. Bennazha, S. A. Younssi, I. E. El Amrani and A. Aaddane, *J. Mater. Environ. Sci.*, **7**, 196-204 (2016).

25. N. Saffaj, N. El Baraka, R. Mamouni, H. Zgou, A. Laknifli, S. A. Younssi, Y. Darmane, M. Aboukacem and O. Mokhtari, *J. Microbiol. Biotechnol. Res. Sch.*, **3**, 1-6 (2013).
26. M. L. Sandoval, M. H. Talou, A. G. Tomba, M. A. Camerucci, E. Gregorová and W. Pabst, *Ceram. Int.*, **44**, 3893-3903 (2018).
27. A. Norhayati, B. M. Maisarah, A. A. Muhd, Z. Nurhanna and I. F. Ahmad, *J. Teknol. Sci. Eng.*, **69**, 117-120 (2014).
28. N. Saffaj, H. Loukili, S. A. Younssi, A. Albizane, M. Bouhria, M. Persin and A. Larbot, *Desalination*, **168**, 301-306 (2004).
29. E. Kamseu, C. Leonelli, D. N. Boccaccini, P. Veronesi, P. Miselli, G. Pellacani and U. C. Melo, *Ceram. Int.*, **33**, 851-857 (2007).
30. D. Njoya, M. Hajjaji, A. Baçaoui and D. Njopwouo, *Mater. Charact.*, **61**, 289-295 (2010).
31. O. R. Njindam, D. Njoya, J. R. Mache, M. Mouafon, A. Messan and D. Njopwouo, *Constr. Build. Mater.*, **170**, 512-519 (2018).
32. A. Njoya, C. Nkoumbou, C. Grosbois, D. Njopwouo and D. Njoya, *Appl. Clay Sci.*, **32**, 125-140 (2006).
33. C. Y. Ooi, M. Hamdi and S. Ramesh, *Ceram. Int.*, **33**, 1171-1177 (2007).
34. N. A. M. Barakat, M. S. Khila, A. M. Omran, F. A. Sheikh and H. Y. Kim, *J. Mater. Process. Technol.*, **209**, 3408-3415 (2009).
35. W. Khoo, F. M. Nor, H. Ardhyanta and D. Kurniawan, *Proc. Manuf.*, **2**, 196-201 (2015).
36. A. Szcze, Y. Yan, E. Chibowski, L. Holysz and M. Banach, *Appl. Surf. Sci.*, **434**, 1232-1238 (2018).
37. F. Mohandes, M. Salavati-niasari, M. Fathi and Z. Fereshteh, *Mater. Sci. Eng. C*, **45**, 29-36 (2014).
38. B. H. Holder, Dissertation & Thesis in Food Science and Technology, p. 94, University of Nebraska-Lincoln, Lincoln, NE, USA (2012).
39. B. C. Huang, R. Jeng, M. Sain, B. A. Saville and M. Hubbes, *Biores.*, **1**, 257-269 (2006).
40. A. Majouli, S. A. Younssi, S. Tahiri, A. Albizane, H. Loukili and M. Belhaj, *Desalination*, **277**, 61-66 (2011).
41. M. Mouiya, A. Abourriche, A. Bouazizi, A. Benhammou, Y. El Hafiane, Y. Abouliatim, L. Nibou, M. Oumam, M. Ouammou, A. Smith and H. Hannache, *Desalination*, **427**, 42-50 (2018).